



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KULLANILMIŞ AĞARTMA TOPRAĞINDAN ÜRETİLEN
ADSORBENTLER İLE YÜZEY AKTİF MADDELERİN
ADSORPSİYONU**

**Hazal Özlem ERSAN
Kimya Anabilim Dalı
Fiziksel Kimya Programı**

**Danışman
Doç. Dr. Mehmet MAHRAMANLIOĞLU**

HAZİRAN, 2009

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KULLANILMIŞ AĞARTMA TOPRAĞINDAN ÜRETİLEN
ADSORBENTLER İLE YÜZEY AKTİF MADDELERİN
ADSORPSİYONU**

**Hazal Özlem ERSAN
Kimya Anabilim Dalı
Fiziksel Kimya Programı**

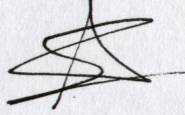
**Danışman
Doç. Dr. Mehmet MAHRAMANLIOĞLU**

HAZİRAN, 2009

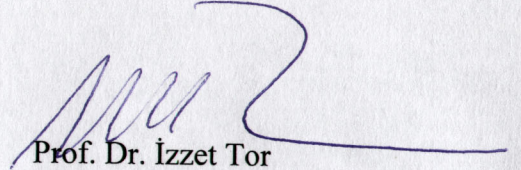
İSTANBUL

Bu çalışma 15/07/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Fiziksel Kimya Programı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

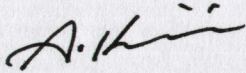
Tez Jürisi



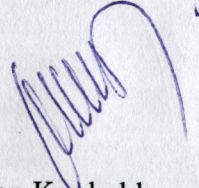
Doç. Dr. Mehmet Mahramanlioğlu (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



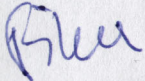
Prof. Dr. İzzet Tor
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Ayben Kilislioğlu
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. İrfan Kızılcıklı
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Filiz İmer
Yıldız Teknik Üniversitesi
Fen- Edebiyat Fakülte

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterlięi'nin 3558 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmalarım boyunca beni her türlü ilgi ve desteğinden mahrum bırakmayan, bana sosyal faaliyetlerin de en az akademik çalışmalar kadar önemli olduğunu öğreten değerli hocam Mehmet MAHRAMANLIOĞLU' na, sabırları ve destekleriyle hep yanımda olan bütün aileme ve Can GÖKGÖL' e, özverili yardımlarından dolayı değerli dostum Fatih ÖZBAŞ' a ve beni yalnız bırakmayan dostlarıma, tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

Haziran , 2009

Hazal Özlem ERSAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY	x
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. YÜZEY AKTİF MADDELER.....	3
2.1.1. Yüzey Aktif Maddelerin Tarihi.....	3
2.1.2. Yüzey Aktif Maddelerin Kullanım Alanları	4
2.1.2.1. Kişisel Hijyen, Deterjanlar, Temizleyiciler, Sabunlar	4
2.1.2.2. Tekstil.....	5
2.1.2.3. Deri.....	5
2.1.2.4. Kağıt ve Selüloz	5
2.1.2.5. Madenler	5
2.1.2.6. Metal İşleme.....	5
2.1.2.7. Tarım.....	6
2.1.2.8. Gıda.....	6
2.1.2.9. Petrol	6
2.1.2.10. İlaç Sanayi.....	6
2.1.2.11. Tıp	6
2.1.2.12. Boya ve Kaplama Sanayi	7
2.1.2.13. İleri Teknolojiler	7
2.1.3. Yüzey Aktif Maddelerin Tanımı	7
2.1.4. Yüzey Aktif Maddelerin Genel Özellikleri.....	8
2.1.4.1. Yüzey veya Arayüzeyde Toplanma	8
2.1.4.2. Yüzey Aktif Maddelerin Çiftli Yapısı.....	8
2.1.4.3. Solüsyon İçinde Toplanma (Miselleşme)	8
2.1.5. Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması	15
2.1.5.1. Anyonik Yüzey Aktif Maddeler.....	15
2.1.5.2. Katyonik Yüzey Aktif Maddeler.....	15
2.1.5.3. Noniyonik (İyonik Olmayan) Yüzey Aktif Maddeler.....	15
2.1.5.4. Zwitteriyonik Yüzey Aktif Maddeler.....	16
2.1.5.5. Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler.....	16
2.1.5.6. Gemini Yüzey Aktif Maddeler	16

2.2.	ADSORPSİYON.....	17
2.2.1.	Adsorpsiyonun Özellikleri	17
2.2.2.	Adsorpsiyon Tipleri	17
2.2.2.1.	Fiziksel Adsorpsiyon.....	18
2.2.2.2.	Kimyasal Adsorpsiyon	18
2.2.3.	Adsorpsiyon İzotermi.....	18
2.2.3.1.	Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	18
2.2.3.2.	Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	19
2.2.3.3.	Giles İzotermi.....	21
2.2.4.	Adsorpsiyon Kinetiği (Lagergren Hız Eşitliği).....	22
2.2.5.	Yüzey Aktif Maddelerin Adsorpsiyonu	23
2.2.6.	Kolon Çalışmaları	23
3.	MALZEME ve YÖNTEM.....	25
3.1.	KANTİTATİF ANALİZ.....	25
3.2.	KULLANILAN KİMYASAL VE CİHAZLAR.....	25
3.3.	YÜZEY AKTİF MADDELER.....	26
3.3.1.	Sodyum Dodesil Benzen Sülfonat (SDBS).....	26
3.3.2.	n-dodesilpiridinyum klorür	27
3.3.3.	Triton X- 100	28
3.4.	ADSORBENTİN HAZIRLANMASI	29
3.5.	ADSORPSİYON DENEMELERİ	29
4.	BULGULAR.....	31
4.1.	KONSANTRASYONUN ZAMANLA DEĞİŞİMİ	31
4.1.1.	n-dodesilpiridinyum klorür	31
4.1.2.	SDBS.....	32
4.1.3.	Triton X- 100	33
4.2.	ADSORPSİYON KİNETİĞİ (LAGERGREN HIZ EŞİTLİĞİ).....	34
4.2.1.	n-dodesilpiridinyum klorür	34
4.2.2.	SDBS.....	35
4.2.3.	Triton X- 100	36
4.3.	TANECİK İÇİ DİFÜZYON.....	37
4.3.1.	n-dodesilpiridinyum klorür	37
4.3.2.	SDBS.....	38
4.3.3.	Triton X- 100	39
4.4.	pH ÇALIŞMALARI	40
4.5.	ADSORPSİYON İZOTERMLERİ	41
4.5.1.	Langmuir İzotermi	41
4.5.1.1.	n-dodesilpiridinyum klorür	41
4.5.1.2.	SDBS.....	42
4.5.1.3.	Triton X- 100	43
4.5.2.	Giles İzotermi.....	45
4.5.2.1.	n-dodesilpiridinyum klorür	45
4.5.2.2.	SDBS.....	46
4.5.2.3.	Triton X- 100	47

4.6.	KOLON ÇALIŞMALARI.....	48
4.6.1.	Akış Hızının Etkisi.....	48
4.6.1.1.	n-dodesilpiridinyum klorür	48
4.6.1.2.	SDBS.....	49
4.6.1.3.	Triton X- 100	50
4.6.2.	Konsantrasyon Etkisi	51
4.6.2.1.	n-dodesilpiridinyum klorür	51
4.6.2.2.	SDBS.....	52
4.6.2.3.	Triton X- 100	53
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ.....	55
6.	KAYNAKLAR	59
	ÖZGEÇMİŞ.....	65

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Sulu çözelti içindeki düz misel şekli.....	9
Şekil 2.2 Organik çözücü içindeki ters misel şekli	9
Şekil 2.3 Kazein misellerinin a) peynir, b) süt ve c) yoğurttaki şekillerinin elektron mikroskopundaki görüntüsü.....	10
Şekil 2.4 Standart ölçüm yöntemiyle KMK bulunması	11
Şekil 2.5 Küresel Misel.....	13
Şekil 2.6 Laminar Misel.....	13
Şekil 2.7 Giles İzoterm Eğrileri	22
Şekil 3.1 Sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS)'ın molekül yapısı.....	26
Şekil 3.2 Triton X-100'ün molekül yapısı	28
Şekil 4.1 İki değişik konsantrasyonda n-dodesil pridinyum klorür için konsantrasyonunun zaman ile değişimi grafiği.....	31
Şekil 4.2 İki değişik konsantrasyonda SDBS için konsantrasyonunun zaman ile değişimi grafiği.....	32
Şekil 4.3 İki değişik konsantrasyonda Triton X- 100 için konsantrasyonunun zaman ile değişimi grafiği	33
Şekil 4.4 n-dodesilpiridinyum klorürün SBE ile adsorpsiyonu için Lagergren grafiği ..	34
Şekil 4.5 SDBS'nin SBE ile adsorpsiyonu için Lagergren grafiği	35
Şekil 4.6 Triton X- 100'ün SBE ile adsorpsiyonu için Lagergren grafiği	36
Şekil 4.7 n-dodesilpiridinyum klorürün SBE ile adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği.....	37
Şekil 4.8 SDBS'nin SBE ile adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği	38
Şekil 4.9 Triton X- 100'ün SBE ile adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği.....	39
Şekil 4.10 Üç yüzey aktif maddenin SBE ile adsorpsiyonuna pH etkisi grafiği.....	40
Şekil 4.11 n-dodesilpiridinyum klorürün SBE ile adsorpsiyonunun Langmuir İzotermi.....	41
Şekil 4.12 SDBS'nin SBE ile adsorpsiyonunun Langmuir İzotermi	42
Şekil 4.13 Triton X- 100'ün SBE ile adsorpsiyonunun Langmuir İzotermi.....	43
Şekil 4.14 n-dodesilpiridinyum klorürün SBE ile adsorpsiyonunun Giles İzotermi	45
Şekil 4.15 SDBS'nin SBE ile adsorpsiyonunun Giles İzotermi	46
Şekil 4.16 Triton X- 100'ün SBE ile adsorpsiyonunun Giles İzotermi	47
Şekil 4.17 n-dodesilpiridinyum klorürün SBE ile adsorpsiyonunun akış hızının etkisini gösteren kolon çalışması grafiği.....	48
Şekil 4.18 SDBS'nin SBE ile adsorpsiyonunun akış hızının etkisini gösteren kolon çalışması grafiği	49
Şekil 4.19 Triton X- 100'ün SBE ile adsorpsiyonunun akış hızının etkisini gösteren kolon çalışması grafiği	50
Şekil 4.20 n-dodesilpiridinyum klorürün SBE ile adsorpsiyonunun konsantrasyon etkisini gösteren kolon çalışması grafiği.....	51
Şekil 4.21 SDBS'nin SBE ile adsorpsiyonunun konsantrasyon etkisini gösteren kolon çalışması grafiği	52

Şekil 4.22 Triton X-100'ün SBE ile adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisini gösteren kolon çalışması grafiği	53
---	----

TABLO LİSTESİ

Tablo 4.1 Üç yüzey aktif madde için Langmuir sabitleri.....	43
Tablo 4.2 n-dodesilpiridinyum klorürün kolon çalışmalarında elde edilen parametrelerin değerleri	52
Tablo 4.3 SDBS'nin kolon çalışmalarında elde edilen parametrelerin değerleri.....	53
Tablo 4.4 Triton X- 100'ün kolon çalışmalarında elde edilen parametrelerin değerleri	54

SEMBOL LİSTESİ

b	: Langmuir izoterm sabiti ($L \cdot mg^{-1}$)
C	: Denge konsantrasyonu ($mg \cdot L^{-1}$)
C ₀	: Başlangıç konsantrasyonu ($mg \cdot L^{-1}$)
k	: Freundlich izoterm sabiti
k _{int}	: Tanecik içi difüzyon katsayısı ($mg \cdot g^{-1} \cdot dk^{-0,5}$)
K _a	: Adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1})
m	: Absorban miktarı (g)
n	: Freundlich izoterm sabiti
q	: Birim miktar adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ($mg \cdot g^{-1}$)
Q ₀	: Langmuir izoterm sabiti ($mg \cdot g^{-1}$)
q _e	: Denge anında adsorplanan adsorbat miktarı ($mg \cdot g^{-1}$)
q _t	: Herhangi bir t anında adsorplanan adsorbat miktarı ($mg \cdot g^{-1}$)
t	: Zaman (dk)
V _f	: Eğrideki ikinci kırılmanın başladığı nokta (L)
V _i	: Eğrideki ilk kırılmanın başladığı nokta (L)
X _f	: Eğrideki ikinci kırılmanın başladığı noktaya kadar birim adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı
X _i	: Eğrideki ilk kırılmanın başladığı noktaya kadar birim adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı

ÖZET

KULLANILMIŞ AĞARTMA TOPRAĞINDAN ÜRETİLEN ADSORBENTLER İLE YÜZEY AKTİF MADDELERİN ADSORPSİYONU

Yüzey aktif maddeler günlük hayatta kullanılan sabun ve deterjanlarla ilişkili değildir. Onlar birçok endüstriyel proseslerde kullanılmaktadır. Bu maddeler çevreye başlıca; atık sulardan geçmektedir. Bu maddeler çevre kirliliğine yol açmaktadır. Yüzey aktif maddeler dekantasyon, filtrasyon, klorinasyon ve pıhtılaştırma gibi geleneksel arıtma yöntemleri ile elemine edilememektedir.

Adsorpsiyon prosesleri sulardan organik kirleticileri uzaklaştırmakta yaygın bir şekilde kullanılmaktadır ve yüzey aktif maddelerin uzaklaştırılması için çok uygundur.

Bu çalışmada kullanılmış ağartma toprağından yeni bir adsorbent üretilmiş ve bu adsorbent üç yüzey aktif maddenin (n-dodesilpiridinyum klorür, sodyum dodesil benzen sülfonat ve triton X- 100) uzaklaştırılmasında kullanılmıştır.

Adsorpsiyon prosesleri zaman, başlangıç konsantrasyonu ve çözeltilerin pH'ından etkilenmektedir. Bu nedenle adsorpsiyon denemeleri zamanın başlangıç konsantrasyonu ve pH'nın fonksiyonu olarak yapıldı. Adsorpsiyon prosesi birinci dereceden Lagergren Eşitliği'ne uymuştur. Tanecik içi difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Denge çalışmalarından elde edilen veriler analiz edildi ve tüm yüzey aktif maddeler için Langmuir İzotermi'ne uyduruldu. İlk yüzey aktif maddenin adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilendi. Kolon çalışmaları yapıldı, başlangıç konsantrasyonu ve akış hızının etkisi incelendi. Akış hızının artması kolon kapasitesini azaltmış ve başlangıç konsantrasyonunun artışı kolon kapasitesini arttırmıştır.

Sonuçlar kullanılmış ağartma toprağından üretilen adsorbentin yüzey aktif maddelerin uzaklaştırılmasında uygun bir materyal olabileceğini göstermiştir.

SUMMARY

ADSORPTION OF SURFACE ACTIVE AGENTS BY ADSORBENTS PRODUCED FROM SPENT BLEACHING EARTH

Surface active agents are not only related to soaps and detergents in daily life. They are also used in many industrial processes. They enter the environment primarily through waste water. These compounds produce environmental pollution. Surface active agents are not eliminated with conventional treatments such as decantation, filtration, chlorination, coagulation.

Adsorption processes are widely used to remove organic pollutions from waters and are very suitable to remove surface active agents.

In this study a new adsorbent was produced from spent bleaching earth and this adsorbent was used to remove three surface active agents (sodium dodecyl benzene sulphonate, triton X- 100 and n-dodecyl pyridinium chloride).

The adsorption process is influenced by time, initial concentration and pH of the solutions. Therefore adsorption experiments were carried out as a function of time, initial concentration and pH.

The adsorption process for three surface active agents followed the first order Lagergren equation. Intra-particle diffusion coefficients were calculated. The data obtained from equilibrium studies were analyzed and fitted to the Langmuir isotherm for all the surface active agents. It was seen that the pH had effect on the adsorption capacities.

Column studies were also carried out. The effect of the initial concentration and flow rate was studied. The increase of the flow rate decreased the column capacity and increase of initial concentration increased the column capacity.

The results show that the adsorbent produced from spent bleaching earth may be a suitable material in the removal of surface active agents.

1. GİRİŞ

Günümüzde endüstrileşmiş ve endüstrileşmemiş bütün ülkelerde canlılar kirlilik problemi ile yaşamaktadır.

Hava ve su tüm canlıların doğumlarından ölümlerine kadar geçen süre içinde en çok ihtiyaç duydukları maddelerdir. Fakat günümüzde temiz hava ve su bulmak zordur.

2001 yılında OECD tarafından hazırlanan bir rapora göre endüstrileşmiş ülkelerde kimya endüstrisi tek başına %43 ile en büyük su tüketici kesimdir ve onu %26 ile metal, %11 ile kağıt sektörü izlemektedir.

Kimya ve diğer endüstrilerin çevreyi kirletmeleri sonucu, yapılan bir araştırmada 12.000- 16.000 arasında kişi hayatlarını kaybetmektedir. Kirlilik türlerin yok olmasını da hızlandırmaktadır. 1900- 1950 arasında yılda bir tür yok olurken; 1990'da bir saatte bir ile üç arasında tür yok olmaktadır.

Türler çevre kirliliği olmasa da yok olmakta ve yeni türler ortaya çıkmaktadır ama artık yok olma hızlarının doğal yok olma hızlarından yüz defa daha fazla olduğu görülmektedir.

Çevrenin bu duruma gelmesinde ağır metaller gibi inorganik kirliliklerin yanında organik kirliliklerin de etkisi büyüktür. Organik kirliliklerin arasında son yıllarda evlerde ve sanayide önemli ölçüde kullanılan yüzey aktif maddeler de vardır.

Adsorpsiyon prosesleri organik ve inorganik kirliliklerin uzaklaştırılmasında başarı ile uygulanmaktadır. Adsorpsiyon prosesinde en çok kullanılan adsorbent; yüksek yüzey alanları ve gözenek yapıları nedeniyle aktif karbondur. Aktif karbonun pahalı olması ve rejenerasyon maliyetleri nedeniyle daha ucuz ve verimli adsorbentler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır (Babu ve Gupta, 2008; Namasivayam ve Yamuna, 1995; Wasewar ve diğ., 2009; Guoa ve diğ., 2009; Yang ve Jiang, 2009; Rahman ve diğ.,

2009; Qiu ve diğ., 2009; Douřová ve diğ., 2009; Moriwaki ve diğ., 2009; Al-Ghouti ve diğ., 2009; Bansal ve diğ., 2009; Qiao ve diğ., 2009).

Yenilebilir yağ fabrikalarında ağartma işlemlerinde kullanılan ağartma toprakları ağartma işlemlerinden sonra depolanmaktadır. Depolama maliyetlerinin yüksek olması, bu maddelerin her an tutuşabilir olması ve çevreye kötü kokular yayması nedeniyle bu maddelerin depolardan bir an evvel çıkartılması gerekmektedir. Bir depodan başka bir depoya gitmesi de bu maddenin çevreye verdiği kirliliği önleyememektedir. Ekonomi ve çevre açısından en uygun çözüm bu maddeleri üzerlerinde organik madde de içerdiklerinden (%30 Karbon) adsorbent başlangıç maddesi olarak kullanmaktır. Son yıllarda yenilenebilir yağ proseslerinin bir atığı olan kullanılmış ağartma toprağı; çeşitli metodlarla temizlenmekte ve yeni adsorbentler elde edilmektedir. Elde edilen bu adsorbentlerden florür, pestisid, boyar madde, arsenik, kurşun, krom, pikolinlerin uzaklaştırılmasında başarılı sonuçlar alınmıştır (Mahramanlıoğlu ve Kızılcıklı, 2002; Mahramanlıoğlu ve diğ., 2003; Mahramanlıoğlu ve diğ., 2000; Weng ve Pan, 2007; Mana ve diğ., 2007; Tsai ve diğ., 2005; Mahramanlıoğlu ve diğ., 2004; Mana ve diğ., 2008; Weng ve diğ., 2007; Mahramanlıoğlu, 2008; Tsai ve Lai, 2006).

Bu çalışmanın amacı yağ fabrikası atığı olan kullanılmış ağartma toprağını başlangıç maddesi olarak alıp, asitle muamele ettikten sonra yeni bir adsorbent elde etmek ve elde edilen bu adsorbenti değişik sınıfta yüzey aktif maddelerin adsorpsiyonunda kullanarak, adsorbentin yüzey aktif maddelere karşı adsorpsiyon kapasitesini ölçerek adsorpsiyon kinetiğini ve pH' ın adsorpsiyona etkisini incelemektir. Çalışmanın diğer amacı kesikli deneylerin yanında kolon çalışmalarını yapmak ve besleme debisinin ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisini inceleyerek elde edilen sonuçları kesikli çalışmalardan elde edilenlerle karşılaştırmak ve farklarının nedenini açıklamaktır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. YÜZEY AKTİF MADDELER

2.1.1. Yüzey Aktif Maddelerin Tarihi

Hayvansal yağları odun külü ve su ile kaynatmalarıyla elde ettikleri sabun türünü kullanan Sümerler, 2500 yıl önce yüzey aktif maddelerin bilinen ilk kullanıcıları olmuştur. İlk sentetik deterjan, 1831 yılında zeytin ve badem yağının sülfonasyonla kumaş boyamadaki yardımı sonucu fark edildi. 1898 yılında Amerikan Patent Enstitüsü petrol sülfonatlarının sodyum tuzlarının üretimini kayıt altına aldı. Birinci Dünya Savaşı sırasında hayvansal ve bitkisel yağlardaki azalma ile birlikte ilk sentetik yüzey aktif madde sentezlendi. Kimya endüstrisindeki hızlı gelişim, sanayi ve evlerde yüzey aktif maddelerin kullanımının artmasıyla 1930’larda ilk sentetik deterjanın petrol türevlerinden ticari üretimine neden oldu. Teknolojinin ilerlemesiyle anyonik dallı alkilbenzensülfonatlar önce Amerika Birleşik Devletleri’nde yaygınlaştı ardından tüm dünyada en önemli yüzey aktif maddelerden biri oldu. Bu yüzey aktif maddenin çevreye zararlı olduğu anlaşılnca lineer alkilbenzensülfonat kullanımı yaygınlaştı. 1960 yılında ise birçok ülke anyonik dallı alkilbenzensülfonatların kullanımını yasakladı (Kenepper ve Berna, 2003).

Yüzey aktif maddeler gerek sanayide gerekse günlük yaşamda kullanılan kimyasallar arasındadır. II. Dünya Savaşı’ndan sonra üretim ve tüketimi hızla artmıştır. Deterjanlarda, ilaçlarda ve otomobil motor yağlarında yüzey aktif maddeler bulunurken; sanayide madenlerde, elektronik cihazlarda, kaplamalarda, boya üretiminde; bilimsel araştırmalarda ise DNA ve virüs araştırmalarında, biyoteknoloji çalışmalarında yüzey aktif maddeler kullanılmaktadır (Paria ve Khilar, 2004).

Yüzey aktif maddeler, çok az miktarlarında dahi yüzey veya arayüzeyde adsorplanabilen ve yüzey veya arayüzeylerin özelliklerini önemli ölçüde değiştirebilen maddelerdir.

Yüzey aktif maddeler genellikle doğrusal bir molekül olup çözücüye seven (liyofil) kısım ve çözücüye sevmeyen (liyofob) kısım olmak üzere iki bölümden oluşur. Çözücünün su olduğu durumlarda bu bölümler hidrofil- hidrofob; yağ olduğu durumlarda ise lipofil- lipofob olarak adlandırılır.

Hidrofil grubun özelliğine göre yüzey aktif maddeler dört ana sınıfa ayrılmıştır.

- Anyonik yüzey aktif maddeler
- Katyonik yüzey aktif maddeler
- İyonik olmayan (noniyonik) yüzey aktif maddeler
- Amfoterik yüzey aktif maddeler

2.1.2. Yüzey Aktif Maddelerin Kullanım Alanları

Yüzey aktif maddelerin küresel üretimi yaklaşık 9 milyon ton sabun ve sabun türevleri ayrıca 11 milyon ton sabun dışı madde olmak üzere yaklaşık 20 milyon tondur. Yıllık %3 büyüme potansiyeli olan sektörün 2010 yılı sabun dışı madde üretimi tahmini 14 milyon ton olarak öngörülmektedir. Üretimin büyük kısmı evde kullanım içindir. Günlük yaşam ve sanayide çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır.

2.1.2.1. Kişisel Hijyen, Deterjanlar, Temizleyiciler, Sabunlar

Temizlik sektörü üretilen yüzey aktif maddelerin en çok kullanıldığı alandır. Tüketicinin çok geniş olduğu bu alanda teknolojiyle birlikte ürün çeşitliliği, kalitesi artmış; hatta farklı ihtiyaçlar için üretilen özel ürünlerle sektör daha da genişlemiştir. Tüm bu gelişmelerle birlikte daha az enerji tüketimi gerektiren düşük sıcaklıklarda daha iyi temizlik sağlayan ürünler, bu ve bu gibi ürünlerin doğadaki zararlarını azaltan yeni sentetik yüzey aktif maddelerin üretimi teşvik edilmektedir.

Kozmetik sektöründe kullanılan yüzey aktif maddeler ise doğrudan insan ile temas ettiğinden daha dikkatli kullanım gerektirir. Kullanılan yüzey aktif maddeler insan

vücudu ile mümkün mertebe uyumlu olmalı, alerji yapmamalıdır. Kozmetik sektörünün büyüklüğü ve kontrolünün güçlüğü nedeniyle hala pek çok zararlı kimyasal kozmetik ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır.

2.1.2.2. *Tekstil*

Tekstil sektöründe kumaş boyanması sırasında boyanın düzenli dağılımını sağlaması, kumaş üzerine tutturulması ve antistatik işlemlerde yüzey aktif maddeler kullanılmaktadır.

2.1.2.3. *Deri*

Yüzey aktif madde kullanılarak deri daha yumuşak ve işlenebilir hale getirilir. Deri üzerinde koruyucu bir tabaka kaplanması ve yapısının korunmasında yüzey aktif maddeler kullanılır. Deri ve kürk üretiminde pek çok aşamada birçok yüzey aktif maddeler bu sanayinin en önemli elemanlarıdır.

2.1.2.4. *Kağıt ve Selüloz*

Kağıdın boyanması, dayanıklılığı, esnekliği ve su emme miktarının tespitinde yüzey aktif maddeler kullanılır. Geri dönüşüm sırasında yapım aşamasında boyama ajanı olarak kullanılan yüzey aktif maddeler; boya ve mürekkebi kağıttan uzaklaştırmada kullanılır.

2.1.2.5. *Madenler*

Madenlerde filiz yüzdürme işlemlerinde yüzey aktif maddeler kullanılır. Seçilen yüzey aktif madde çok düşük miktarda bulunan filizleri adsorplayarak köpükler aracılığıyla ortamdan ayırır. Birçok çalışma olmasına rağmen prosesteki yüzdürme işleminin karmaşıklığından dolayı en uygun yüzey aktif maddenin bulunması ve kullanımı sorun oluşturmaktadır.

2.1.2.6. *Metal İşleme*

Metal üzerindeki safsızlıkların, oksitlerin ve yağların giderilmesinde yüzey aktif maddeler kullanılır. Metal kesimi sırasında açığa çıkan ısının uzaklaştırılmasında

kullanılır. Metallerin çok seyreltik miktarlarının tespit edilip uzaklaştırılmasında da yüzey aktif maddeler kullanılır (Bezerra ve diğ., 2005).

2.1.2.7. *Tarım*

Tarım sektöründe; pestisit ve herbisitlerin su içinde tam dağılması, emülsiyonlaştırılması, köpük önleyici, ıslatıcı ve taşıyıcı olarak yüzey aktif maddeler kullanılır. Tarım ilaçlarının çoğu elektrikli yapıda olması nedeniyle ilacın karşı yükünü içeren yüzey aktif madde kullanımı ile dengelenir.

2.1.2.8. *Gıda*

Margarinler, kahve kremaları, hazır çorbalar, mayonez, dondurmalar, ekmek, pasta ve şekerlemeler, çikolatalarda yüzey aktif maddeler kullanılır.

2.1.2.9. *Petrol*

Ham petrol yataklarında kalan petrolü elde etmek için 350°C sıcaklıkta buhar gönderilir. Bu şekilde ham petrolün viskozitesi düşürülerek buharla oluşan basıncın da yardımıyla toplama kanallarına akması sağlanır. Yüzey aktif maddeler ile buhar-petrol-kaya üçlüsünün arayüzünün ıslatma şartları iyileştirilerek daha fazla ham petrol eldesi sağlanır.

2.1.2.10. *İlaç Sanayi*

Etken maddelerin solüsyon, emülsiyon, jel, kapsül ve tablet haline getirilmede yüzey aktif maddeler kullanılır. Etken maddenin çeşitli membranlardan geçip aktif olması gereken yere taşınmasında zamana bağlı etken madde salınımında yüzey aktif maddeler kullanılır. Bu alanda kullanılacak yüzey aktif maddelerin toksisitesi, metabolik etki ve reaksiyonları ve yan etkileri çok önemlidir ve ayrıntılı olarak araştırılmalıdır.

2.1.2.11. *Tıp*

Kanser tedavisinde kullanılan fototerapide yüzey aktif maddeler ışığın etkisi ile kanserli hücrelere zarar veren kimyasal maddenin sentezlenmesinde görev alırlar (Bonnet ve Martinez, 2001).

2.1.2.12. *Boya ve Kaplama Sanayi*

Boya pigmentlerinin dağılımının ve yüzey üzerinde düzenli olması uygulama verimi açısından çok önemlidir. Mineral pigmentlerin ise uygun tanecik boyutuna getirilmesi için ezilmesinde yüzey aktif maddelerin kullanımı ön plandadır. Uygun yüzey aktif maddelerin kullanımıyla ezme işleminde gereken enerji miktarını yarıya düşürmektedir. Ezilmede verimin artmasıyla aynı miktar pigment ile daha fazla yüzey kaplama sağlanır. Boya ve verniklerin uygulanmasında da yüzey aktif maddeler kullanılır.

2.1.2.13. *İleri Teknolojiler*

Yüzey aktif maddeler nano taneciklerin eldesinde ve toplanmasında kullanılmaktadır (Sui ve diğ., 2006; Wui ve Cheng, 2004).

Nano boyutlu taneciklerin süzülmesinde de yüzey aktif maddeler etkin bir rol oynar. Uygun yüzey aktif maddenin filtre yüzeyine adsorpsiyonu süzme işleminin verimi artırılır. Su arıtma sistemleri, mikro elektronik işlemler, nanoteknoloji ve ilaç sanayi süzme işlemlerinde yüzey aktif maddeleri kullanmaktadırlar.

DNA aşılarının daha etkili olması için de yüzey aktif maddeler kullanılmaktadır. Yan etkileri ortadan kaldırmakta ve uygun doz oranını sağlamakta yüzey aktif maddeler önemli bir rol oynar.

2.1.3. **Yüzey Aktif Maddelerin Tanımı**

Yüzey aktif maddeler yüzeyde veya arayüzeyde toplanmaya eğilimli ve toplandıkları yüzeyin özelliklerini değiştiren maddeler denebilir. Yüzey; iki fazdan birinin gaz ya da hava olduğu sistemlere denir. Arayüzey ise; katı-katı, katı-sıvı veya sıvı-sıvı sistemlerdir. Yüzey aktif maddeler arayüz serbest enerjisini düşürerek arayüzeyde adsorplanır. Arayüz serbest enerjisi; arayüzün meydana gelmesi için gerekli olan minimum iştir. Yüzey gerilim ise birim alandaki arayüz serbest enerjisi veya birim alanda o arayüzü oluşturmak veya genişletmek için gereken minimum iştir. Bir araya gelen fazların kimyasal ve fiziksel yapısı ne kadar benzerse yüzey veya arayüzey gerilimi o kadar düşük olur.

2.1.4. Yüzey Aktif Maddelerin Genel Özellikleri

2.1.4.1. Yüzey veya Arayüzeyde Toplanma

Maddenin sınır yüzeyinde bulunan moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemesi durumu adsorpsiyona neden olur. Bir katının veya bir sıvının sınır yüzeyinde meydana gelen derişim değışmesi olayına adsorpsiyon denir.

2.1.4.2. Yüzey Aktif Maddelerin Çiftli Yapısı

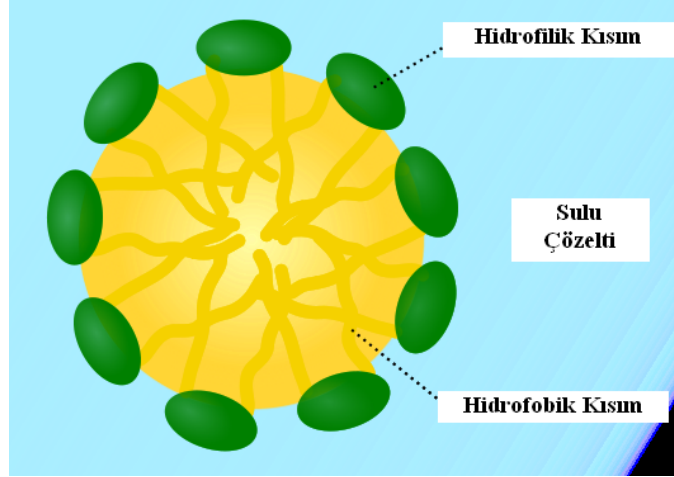
Yüzey aktif maddeler çözücüyü seven (liyofilik) ve çözücüyü sevmeyen (liyofobik) yapı içerirler. Liyofilik kısım çözücü içinde kolayca çözünür. Çözücünün su olduğu durumda hidrofilik (su seven) ve hidrofobik (su sevmeyen) adlandırılması kullanılır. Hidrofilik tarafa yüzey aktif maddelerin baş kısmı; hidrofobik tarafa da kuyruk denir. Yüzey aktif maddeler Latince amphiphilic olarak adlandırır. “Amphi” her ikisi demektir.

Hidrofobik kısım dallanmış veya düz olabilir. Kutuplu baş kısmın yeri ve kuyruk kısmının uzunluğu bazı özellikler için belirleyicidir.

2.1.4.3. Solüsyon İçinde Toplanma (Misleşme)

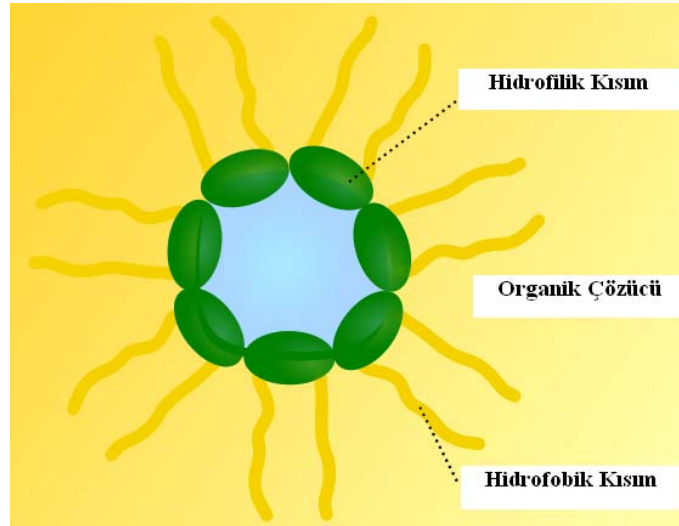
Yüzey aktif maddelerin sulu çözeltilerinde derişim artışı ile yüzey gerilimi, osmotik basınç, elektrik iletkenliği, bulanıklık gibi özelliklerde değışim gözlenir. Bu değışim; yüzey aktif olmayan maddelerin çözeltilerinde gözlenen değışimlerden farklılık gösterir. X- Işını difraksiyonu (XRD), nükleer manyetik rezonans (NMR), elektron spin rezonans (ESR), ışık saçınımı, floresans gibi metodlarla yüzey aktif madde- su sistemlerindeki bu farkların kaynağının miseller olduğunu bilinmektedir.

Bir çözücü içinde tek başına bulunan yüzey aktif madde molekülünün 30- 200 tanesinin hidrofobik kısımları birbirlerine yaklaşıarak toplanırlar. Sulu çözelti içinde bulunan tipik bir misel, hidrofilik baş kısımlarla bir kütle oluşturur ve hidrofobik kuyruk kısımlarını da misel merkezinde toplar. Bu tip miseller düz misellerdir (su içinde yağ miseli) (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Sulu çözelti içindeki düz misel şekli

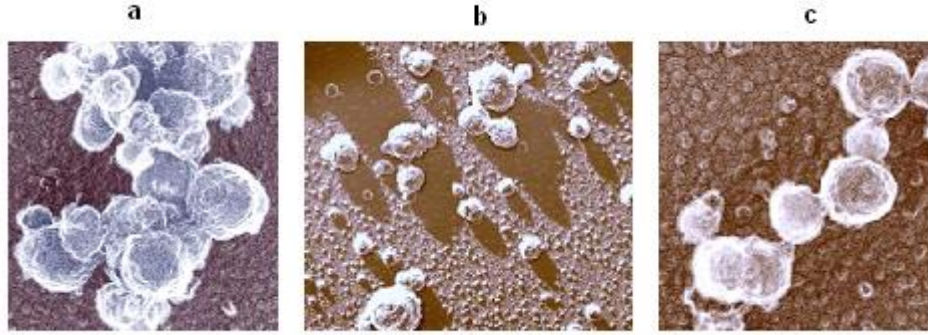
Ters misellerde ise baş gruplar merkezde tutulurken, kuyruk kısımları dışarı doğru uzanır. Polar olmayan çözücülerin ortamında bulunan hidrofilik baş kısımların çözücüyle teması enerji bakımından istenmeyen bir olaydır. Bu olay yağın içinde su sistemi oluşmasına neden olur. Bu durumda hidrofilik kısımlar miselin çekirdeğinde tutulurlar ve hidrofobik kısımlar merkezden dışarı doğru uzanırlar. Ters misellerin artan bir baş grup yükü oluşturma olasılığı çok düşüktür. Bunun nedeni ise çekirdekteki hidrofilik toplanmanın yüksek derecede istenmeyen elektrostatik etkileşimler oluşturmalarıdır.



Şekil 2.2 Organik çözücü içindeki ters misel şekli

Misellerin belirgin bir toplanma şekli yoktur. Küresel, düz veya altıgen gibi şekillerde olabilirler. Yüzey aktif maddeler çözeltiye ilave edildikçe serbest enerji artacaktır.

Bunun sonucunda sistem enerjiyi azaltmak için hidrokarbon zincirini sudan uzak tutacak şekilde yüzey adsorpsiyonu yapar. Yüzeyin sınırlı olduğundan derişim artışı ile serbest enerjinin artışı dengelenemez ve misel oluşumu başlar. Bu derişimden sonra çözelti içindeki tekli yüzey aktif maddelerin sayısı değişmez, misel oluşumu artar. Yüzey aktif maddenin çözücüsünün özelliğine göre misel oluşumu tamamen farklı olabilir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Kazein misellerinin a) peynir, b) süt ve c) yoğurttaki şekillerinin elektron mikroskopundaki görüntüsü

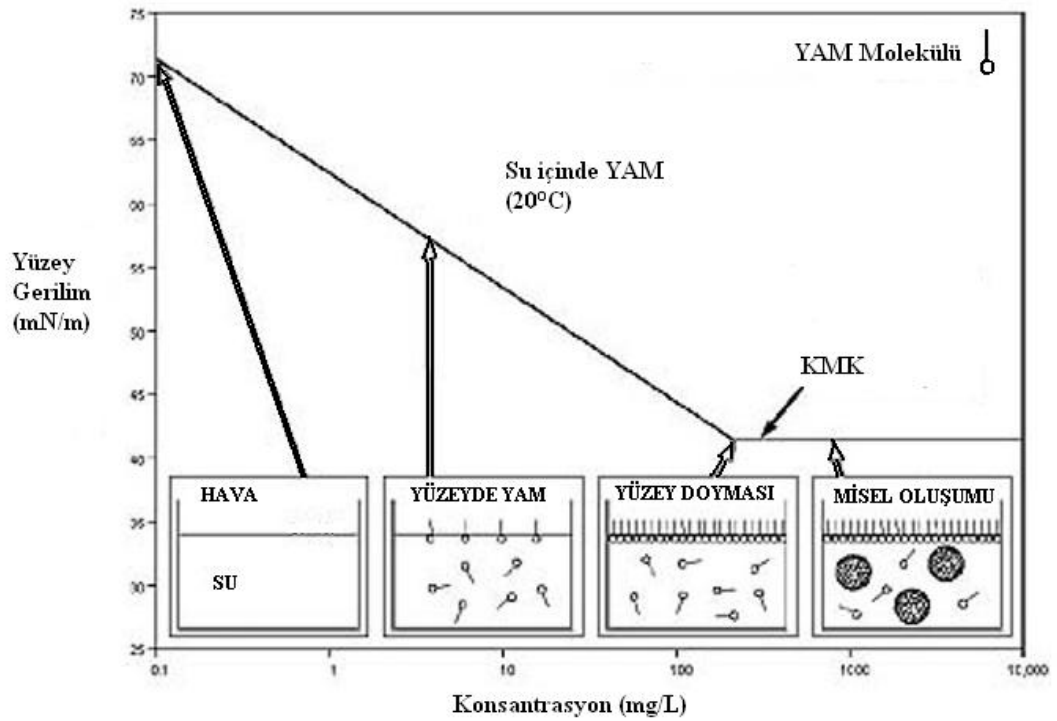
Misellerin oluşmaya başladığı derişime kritik misel konsantrasyonu (KMK) denir. Her yüzey aktif madde için kritik misel konsantrasyonu farklıdır.

Hidrokarbon zincirinin uzunluğu ve yapısı, kutuplu baş grubun yapısı, katkı maddeleri, sıcaklık ve basınç kritik misel konsantrasyonunu etkiler.

Miseller, küresel veya elips şeklinde yapılardır. Dış kısımlarında, yüzey aktif moleküllerin hidrofilik başları bir arada toplanmış bulunurken, hidrofobik kuyruklar içeri doğru uzanırlar. Yüzey aktif maddelerin yıkama etkisi, yağ ve is gibi hidrofobik maddelerin miseller içinde depolanabilme gerçeğine dayanmaktadır. Kritik misel konsantrasyonu, standart yöntem ve ters ölçüm yöntemi olmak üzere iki yöntemle ölçülebilir.

■ Standart Ölçüm

Kritik misel konsantrasyonu (KMK), bir seri değişik yüzey aktif madde konsantrasyonlarında, yüzey gerilimi ölçümleri yapılarak bulunabilir. Yüzey aktif maddeler, konsantrasyona bağlı olarak, belirli bir yüzey gerilimi eğrisi izlerler. İlk önce, yüzey aktif madde molekülleri, su yüzeyindeki derişimlerini arttırırlar. Bu evre sırasında yüzey gerilimi, yüzey aktif madde konsantrasyonunun logaritmasıyla doğru orantılı olarak azalır. KMK'ya ulaşıldığında yüzey, yüzey aktif madde molekülleriyle doymuş olur ve böylece yüzey aktif madde konsantrasyonunda oluşan artışların, yüzey gerilimi üstünde herhangi bir etkisi olmaz.



Şekil 2.4 Standart ölçüm yöntemiyle KMK bulunması

KMK'yı bulabilmek için, bir seri değişik konsantrasyondan elde edilen ölçüm noktalarının oluşturduğu grafikteki iki lineer kısmın bilinmesi gerekmektedir. KMK, lineer konsantrasyona bağlı kısım ile konsantrasyona bağlı olmayan kısımdan geçen düz çizgilerin kesişiminden elde edilir.

▪ Ters Ölçüm

Ters KMK ölçümü için, ilk önce, çözücü yerine solüsyon örnek kabına konur ve adım adım çözücüyle seyreltilir. Ters KMK ölçümünün seçilmesi gereken bir durum, örnek solüsyon konsantrasyonunun bulutlanma noktasının (bir yüzey aktif maddenin suda çözünememeye başladığı sıcaklık) üstünde olduğu durumdur. Böyle bir solüsyon, homojen olarak bir başka maddeyle karıştırılamaz ama çözücü eklenerek homojen olarak seyreltilebilir.

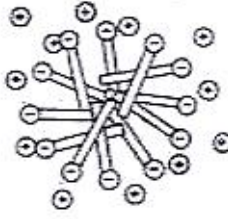
Ters KMK ölçümlerinin kullanıldığı başka bir uygulama da, misel oluşumunun yüzey aktif maddenin çok düşük konsantrasyonlarında beklendiği durumdur. Standart KMK ölçümlerine göre, ilgilenilen bölge, başka bir maddeyle karıştırılan örnek solüsyonun küçük bir bölgesidir. Bu bölge aynı zamanda, karıştırılma miktarında en fazla sapma görülen bölgedir. Ters KMK ölçümüyle, yüksek miktarda çözücü barındıran düşük konsantrasyonlar elde edilir ve böylece karıştırma miktarındaki sapma minimuma indirgenebilir.

▪ Misellerin Yapısı

Misel yapısı genel olarak küresel ve laminar olmak üzere iki ana sınıfla tanımlanır.

Küresel Misel:

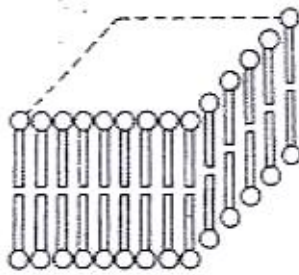
Seyreltik çözeltilerde (%1'den küçük konsantrasyonda) meydana gelir. Böyle bir miselin yarı çapı; kendisini oluşturan molekülün uzunluğundan daha kısadır ve yaklaşık 50 molekülden oluşmuştur. Miseli oluşturan moleküllerin sayısı miselin hacminin tek bir molekülün hacmine bölünmesiyle bulunabilir. Ortamda bulunan zıt yüklü iyonların çoğu misele bağlanmıştır ve miselle birlikte hareket ederler. Konsantrasyon artışı misel oluşumunu kolaylaştırır ancak çarpışma sayısını artırır. Sıcaklığın düşmesi de aynı etkiyi yapar; termal hareketler ile miseli parçalar.



Şekil 2.5 Küresel Misel

Laminar Misel:

Derişik çözeltilerde (%10'dan büyük konsantrasyonda) meydana gelirler. Çubuk şeklinde veya birbirine paralel durumda gösterilir. Çubuk şeklinde olanlarda polar gruplar dış kısımda yani suya doğru; hidrokarbon kısımlar ise içe doğru yönelmişlerdir. Levha şeklindeki misellerde de yerleşim çubuk şeklindeki misellerdeki gibidir. (Şekil 2. 6)



Şekil 2.6 Laminar Misel

Kritik Misel Konsantrasyonu ve Misel Boyutunu Etkileyen Faktörler

- Hidrokarbon Zincirin Uzunluğu ve Yapısı

Tüm koşullarda hidrokarbon zincirin uzunluğu arttıkça kritik misel konsantrasyonu azalır. Aynı baş grubu içeren bileşiklerden uzun zincirli yapıya sahip olanlar daha düşük konsantrasyonda misel oluşturur. Düz bir hidrokarbon zincirindeki karbon atomları sayısı (m) ile kritik misel konsantrasyonu (KMK) arasında;

$$\log(\text{KMK}) = A - Bm \quad (2.1)$$

bağıntısı vardır. A ve B homolog bir seri için sabitlerdir.

Yüksüz bir molekülün misel içine geçmesi elektriksel iş gerektirmediğinden aynı uzunlukta hidrokarbon zinciri içeren noniyonik yüzey aktif maddeler iyonik yüzey aktif maddelerden daha düşük konsantrasyonlarda misel oluşturlar. Hidrokarbon zincirin uzaması misel boyutunda artışa neden olur.

- Polar Baş Grubun Yapısı

İyonik grup sayısı arttıkça misel oluşturmak için gerekli elektriksel iş arttığından kritik misel konsantrasyonu yükselir. Noniyonik yüzey aktif maddelerde ise zincir uzaması kritik misel konsantrasyonunun artmasına; misel boyutunun ise küçülmesine sebep olur.

- Katkı Maddelerinin Etkisi

Basit elektrolitlerin ortama katılması ile polar baş gruplar arasındaki itici kuvvetler azalır ve buna bağlı olarak misel oluşumu için gerekli elektriksel iş azalır. Tuz konsantrasyonu arttıkça elektrik itmeler azalır; misel boyutunun bağlı olduğu denge kuvvetlerini etkiler ve misel boyutunun büyümesine neden olur. Karışımların kritik misel konsantrasyonu ise karışımı oluşturan çözeltilerin ayrı ayrı kritik misel konsantrasyonu değerleri arasındadır.

- Sıcaklık Etkisi

İyonik olan sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS) için kritik misel konsantrasyonu-sıcaklık eğrisi incelendiğinde 25°C’de bir minimum görülür. İyonik yüzey aktif maddelerde sıcaklık arttıkça termik karışma, yalın moleküller arasındaki adezyonu azalttığından; kritik misel konsantrasyonunun artması beklenir. Böylece denge yalın tür yönüne kayar. Daha düşük sıcaklıklarda ise sıcaklık artışıyla yalın moleküllerin solvatasyonunun kısmen azalmasıyla daha fazla hidrofob oluşması sonucu kritik misel konsantrasyonu azalır.

İyonik olmayan yüzey aktif maddelerde ise ölçülen en yüksek sıcaklığa kadar; sıcaklığın artmasıyla kritik misel konsantrasyonu azalır.

- Basınç Etkisi

Bir seri sodyum lauril sülfat örnekleri üzerinde yapılan denemelerde; basıncın belli bir atmosfer değerine kadar artışının kritik misel konsantrasyonunu arttırdığı, daha fazla

arttırılmasının ise kritik misel konsantrasyonunu azalttığı saptanmıştır. Basıncın başlangıç etkisi miseli sıkıştırmak ve moleküllerin miseldeki serbestliğinin artışı azaltmak ve böylece kritik misel konsantrasyonunu arttırmaktır. Basınç belli bir değerin üzerinde arttırıldığında kritik misel konsantrasyonu azalır. Bu durum suyun dielektrik sabitinin artması ve böylece moleküllerin misel içine gelmesi için gereken elektriksel işin azalmasından kaynaklanır.

2.1.5. Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması

2.1.5.1. Anyonik Yüzey Aktif Maddeler

Dünyadaki yüzey aktif madde üretimi yaklaşık olarak 10 milyon ton olarak tahmin edilmektedir. Anyonik yüzey aktif maddeler üretilmelerinin ucuz ve kolaylığından dolayı bu üretimin %60- 70 'ini tek başlarına oluştururlar. Katyonu genellikle su için sodyum ve potasyum; yağ için kalsiyum ve magnezyum; hem yağ hem su sistemleri için amonyum olur.

En yaygın alt grupları; sabunlar (alkali karboksilatlar), sülfatlar ve fosfatlardır.

2.1.5.2. Katyonik Yüzey Aktif Maddeler

Antibakteriyel özellikleri keşfedildikten sonra üretimi artmıştır. Kozmetik sektöründe antiseptik ajanlar olarak, mantar ve mikrop öldürücü; tekstil sektöründe yumuşatıcı, su geçirmezlik ve boya sabitleyici ajan olarak kullanılır. Pek çok maden filizi ve metal negatif yüklü olduğundan yüzey aktif maddeler pas önleyici, yuzdürme ve yağlama ajanı olarak da kullanılabilirler (Simones ve diğ., 2005).

Bu özelliklerinden dolayı günümüzde toplam üretimin %10 kadarını oluşturan katyonik yüzey aktif madde üretiminin artacağı beklenmektedir.

2.1.5.3. Noniyonik (İyonik Olmayan) Yüzey Aktif Maddeler

Net olarak yük taşımayan noniyonik yüzey aktif maddeler; yüklü olanlara göre daha avantajlıdır. Solüsyonun pH etkisini düşürür, elektrolitlerin bulunduğu sistemlere daha az tepki verir, sert sularda daha fazla direnç gösterirler. Hidrofilik kısmın boyutunun kontrolü ile istenilen çözünürlük derecesini ayarlamaya yardım ederler. Bu gruptaki pek

çok yüzey aktif maddenin sıcaklığın artması ile çözünürlüğü azalır ve çökmeye başlar. Bu durumda solüsyonda bulanma görülür. Bu sıcaklık derecesine bulutlanma noktası (cloud point) denir.

Genellikle düşük kritik misel konsantrasyonuna sahiptirler ayrıca doğadaki parçalanma değerleri diğer yüzey aktif madde tiplerine göre daha yüksektir (Choy ve Chu, 2001).

2.1.5.4. Zwitteriyonik Yüzey Aktif Maddeler

Aynı anda en az iki farklı yükteki grubu içeren yüzey aktif maddelere denir. İlk olarak 1960'larda sentezlenmiştir. Normal şartlarda zıt yükler birbirini nötralize eder ve elektrik alanda sapmazlar.

2.1.5.5. Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler

Bu tipteki yüzey aktif maddeler; anyonik ve katyonik fonksiyonel grupları bir arada bulundurlar. İlk olarak 1940'larda sentezlenmişlerdir. Belli pH bölgelerinde pozitif, negatif veya zwitteriyonik özellik gösterebilirler. Asidik ortamda molekül protonlanarak katyonik olurken; bazik bölgede protonunu kaybederek anyonik olur. Nötral ortamda ise zwitteriyonik karakter göstererek nötr olur. Yüzey aktif maddenin yüksüz bir molekül gibi davrandığı bu pH'a izoelektronik nokta denir.

2.1.5.6. Gemini Yüzey Aktif Maddeler

İkiz yüzey aktif madde, dimerik yüzey aktif madde gibi farklı isimleri de olan bu sınıf; iki yüzey aktif maddenin kutuplu hidrofilik baş kısmının bağlanması ile oluşurlar. Baş kısımları bağlayan bu bağa spacer denir. Bu bağ; hidrofilik veya hidrofobik, sert ya da esnek olabilir.

2.2. ADSORPSİYON

Bir katının veya sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olayına adsorpsiyon denir. Konsantrasyonun artışı halinde pozitif adsorpsiyon, azalışı halinde ise negatif adsorpsiyon olarak isimlendirilir. Yüzeyde konsantrasyonu artmış olan maddeye adsorplanmış madde, adsorplayan maddeye de adsorban ya da adsorplayıcı madde adı verilir. Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından dolayıdır.

2.2.1. Adsorpsiyonun Özellikleri

Katılar tarafından adsorplanan gazların adsorpsiyonu aşağıdaki gibi özellikler gösterir;

- 1- Adsorpsiyon seçimsel bir olaydır. Aynı adsorban tarafından bazı gazlar az veya çok, bazıları ise hiç adsorplanmazlar.
- 2- Adsorpsiyon olayı çok hızlı bir olaydır. Adsorbanın doymuşluğa yaklaşması oranında hızı azalır. Bir gaz maskesinden geçirilen havadan 0,01 saniyede yabancı maddeler adsorplanır.
- 3- Adsorpsiyon sadece adsorbanın yüzey alanına değil aynı zamanda kimyasal yapısına ve geçirmiş olduğu bir takım işlemlere de bağlıdır. Gözenekli ve tanecikli yüzeylerin adsorplayıcı güçleri çok fazladır.
- 4- Adsorbanın birim kütlesi veya hacmi tarafından adsorplanan gaz miktarı, gazın konsantrasyonu veya kısmi basıncı ile orantılıdır, yalnız adsorban doyduğunda gazın basıncının artırılmasının etkisi yoktur.
- 5- Adsorpsiyon iki yönlü bir olaydır. Eğer gazın basıncı azaltılırsa adsorplanmış gaz serbest bırakılır. O halde adsorplanmış ve adsorplanmamış gaz arasında bir denge vardır.

2.2.2. Adsorpsiyon Tipleri

Gazların katılar tarafından adsorplanmasının incelenmesi sonucunda fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki tip adsorpsiyonun varlığı saptanmıştır. Birçok adsorpsiyonda bu iki tip adsorpsiyon birlikte olur.

2.2.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorplanmış molekülleri adsorban yüzeyine bağlı tutan kuvvetler Van der Waals kuvvetleridir. Az seçimseldir, katının bütün yüzeyini ilgilendirir. Fiziksel adsorpsiyon ısısı düşük olup adsorplanmış mol başına 10000 cal kadardır. Adsorpsiyon dengesi iki yönlüdür ve hızlıdır. Bu tür adsorpsiyon adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında.

2.2.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan moleküller ile adsorbanın yüzey molekülleri veya atomları arasında gerçek bir kimyasal reaksiyondan ileri gelir. Adsorpsiyon aktivasyon enerjisi 20–100 kcal/mol civarındadır. Bu halde adsorplanmış tabaka monomoleküler bir tabakadır ve birçok hallerde kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil aktif merkez denilen bazı merkezlerde kendini gösterir.

2.2.3. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir.

2.2.3.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Adsorban tarafından adsorplanan gaz miktarı, basınçla hızla artar ve daha sonra katı yüzeyinin gaz molekülleri ile dolmasıyla daha yavaş artış gösterir. Bu değişmeyi gösteren bağıntı Freundlich adsorpsiyon izotermi bağıntısı

$$q = k.C^n \quad (2.2)$$

şeklinde yazılır. Burada q birim miktar adsorban tarafından adsorbe edilen madde miktarı (mg/g), C denge konsantrasyonu (mg/L), k ve n ise Freundlich Adsorpsiyon İzoterm sabitlerini göstermektedir. Doğrusallaştırılmış Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

$$\ln q = \ln k + n \ln C \quad (2.3)$$

olarak yazılabilir. $\ln q$ ile $\ln C$ grafiğinin eğimi ve kesiminden Freundlich Adsorpsiyon İzoterm sabitleri k ve n bulunur.

2.2.3.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Birçok hallerde ve özellikle bir kimyasal adsorpsiyonda, bir doymuşluğa varılır; q değeri bir limit değere erişir ki, bu katının yüzeyini kapsayan adsorplanmış maddenin bir monomoleküler tabaka oluşturması anlamına gelir. Oysa Freundlich Adsorpsiyon İzotermi bu sonucu açıklayamaz. Bu durumu açıklayabilmek için Langmuir, teorik düşüncelerden hareket ederek, Langmuir Adsorpsiyon İzotermi denilen bağıntıyı bulmuştur. Langmuir şu hususları kabul etmiştir;

- 1- Adsorplanmış madde monomolekülerdir.
- 2- Adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir, yani bir dt zamanı içinde adsorplanan madde miktarı, katı yüzeyinden ayrılan madde miktarına eşittir.
- 3- Adsorpsiyon hızı, gazın basıncı ve katının örtülmemiş yüzeyiyle, desorpsiyon hızı da daha önce bir monomoleküler tabaka tarafından örtülmüş yüzeyiyle orantılıdır.
- 4- Adsorplanmış molekül dissosiyeye değildir, dissosiyasyon halinde teori genelleştirilebilir.

Adsorbanın toplam yüzeyi S , kaplanan yüzey kesri θ ise; kaplanan yüzey θS ; serbest yüzeyde $(1 - \theta) S$ dir. Eğer gazın basıncı P , k_1 ve k_2 ile de adsorpsiyon ve desorpsiyon orantı katsayıları gösterilecek olursa dt zamanında,

$$k_1 P (1 - \theta) S dt = k_2 \theta S dt \quad (2.4)$$

$$\theta = k_1 P / (k_2 + k_1 P) \quad (2.5)$$

$k_1/k_2 = b$ alınırsa;

$$\theta = bP / (1 + bP) \quad (2.6)$$

ve adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan gaz miktarı q , örtülen yüzey kesri ile orantılıdır:

$$q = k \theta = k b P / (1 + b P) \quad (2.7)$$

$a = k b$ olarak alınırsa,

$$q = a P / (1 + b P) \quad (2.8)$$

$$P/q = 1/a + (b/a) P \quad (2.9)$$

olarak elde edilir. a ve b sabit olup, apsise P ve ordinata P/q değerleri konursa bir doğru bulunur. Bu doğrunun eğimi b/a ' yı, ordinatı kestiği nokta ise $1/a$ ' yı verir.

Langmuir izotermi basınç yerine konsantrasyon kullanılarak yazılırsa aşağıdaki gibi olur.

$$q = \frac{Q_0 b C}{1 + b C} \quad (2.10)$$

Yukarıdaki denklem doğrusallaştırılmış olarak;

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C}{Q_0} \quad (2.11)$$

şeklinde yazılabilir. Burada C (mg/L) adsorbe edilen maddenin denge konsantrasyonunu, q (mg/g) birim miktar adsorban tarafından adsorbe edilen madde miktarı, Q_0 (mg/g) ve b (L/mg) ise izoterm sabitlerini göstermektedir. C/q ve C arasında çizilen grafiğin eğimi ve kesiminden Q_0 ve b Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri bulunur.

2.2.3.3. Giles İzotermi

Giles izotermi katı yüzeylerde adsorpsiyon mekanizmalarını dört ana sınıf (S, L, H ve C tipi) ve bu sınıfların alt gruplarına ayırır (Giles ve diğ., 1960).

“S” İzotermi

İzoterm S harfine benzer şekilde bükülme noktasına sahiptir. Bu tip adsorpsiyonda en azından bir çift zıt mekanizma mevcuttur. İyonik olmayan organik bileşiklerin kil ve benzeri katılar üzerine adsorpsiyonu örneğidir. Organik bileşikler katı üzerinde tutunmada çok istekli değildirler fakat yüzey kaplandıktan sonra diğer organik bileşikler kolaylıkla adsorbe olurlar (Karimi- Lotfabad ve diğ., 1996).

“L” İzotermi

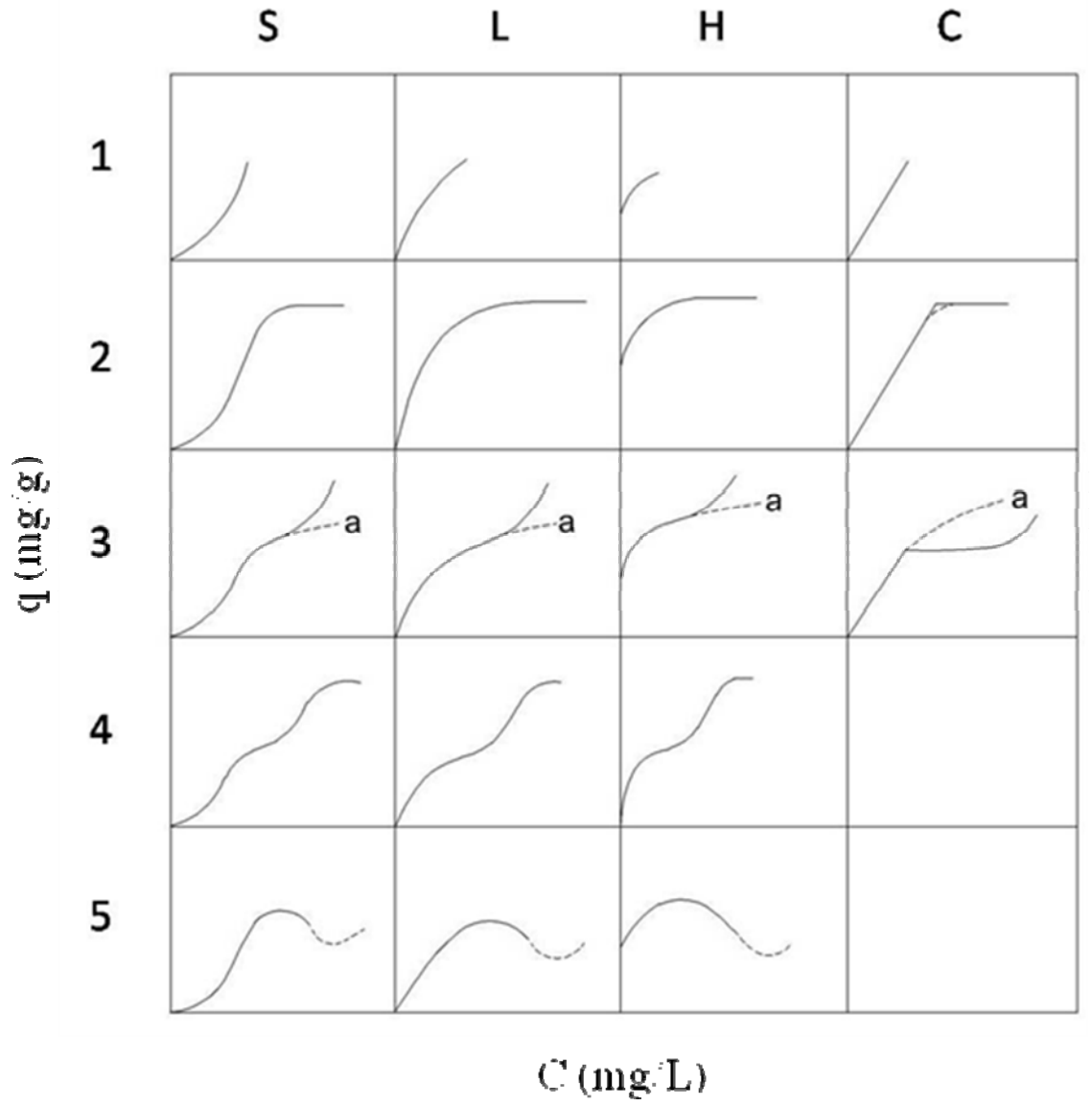
Çözeltide kalan bileşik derişimi ile katı tarafından adsorplanmış miktar arasındaki oran çözücü derişimi arttıkça konkav bir eğri çizerek azalır. Bu katının ilerleyen doymasını gösterir. Aktif bölgeler doydukça adsorpsiyon güçleşir. Genellikle iki alt grubu vardır. Biri katının sınırlı adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasından ileri gelen eğrinin asimtotik düzlüğe ulaşmasıdır. İkincisi katının sınırlı adsorpsiyon kapasitesi göstermediği düzlüğe ulaşmayan eğridir. Pratikte eğrinin hangi alt gruba ait olduğu kolay belirlenemez.

“H” İzotermi

L izotermi; başlangıç derişiminin çok yüksek olduğu özel bir durumdur. Adsorbat adsorbente çok büyük bağlanma isteği gösterir. Seyretilik çözeltide çözünmüş madde tamamen adsorbe olur veya en azından ölçülebilen miktarı çözeltide kalmaz. Adsorbe olan türler genellikle çok büyüktür. Bu türlere iyonik miseller veya polimerik moleküller örnektir.

“C” İzotermi

Solüsyonda kalan bileşiğin derişimi ile katı üzerinde adsorbe olan miktar arasında herhangi bir derişimde oran olduğunu ifade eder. Bu orana genellikle dağılım katsayısı veya bölünme katsayısı denir. Eğri orijinden geçer.



Şekil 2.7 Giles İzoterm Eğrileri

2.2.4. Adsorpsiyon Kinetiği (Lagergren Hız Eşitliği)

Adsorpsiyonun hız sabitlerini bulmak için kullanılan Lagergren Denklemi; birinci dereceden bir denklemdir.

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_a t \quad (2.12)$$

Denklemden; q_e denge halinde adsorplanan miktarı, q ise herhangi bir t anında adsorplanan miktarı gösterir. Bu değerler ile k_a Lagergren hız sabiti bulunabilir. $\ln(q_e - q)$ ile t arasında çizilen grafikten elde edilen doğrunun eğiminden k_a bulunur.

2.2.5. Yüzey Aktif Maddelerin Adsorpsiyonu

Yüzey aktif maddelerin çözelti içinden katı üzerine adsorpsiyonunun ekolojik ve endüstriyel bakımdan önemi büyüktür. Oluşturdukları kirliliklerin bu yöntemle giderilmesi çevre ve sağlık üzerindeki olumsuz etkilerini azaltmakta; tarım, gıda, ilaç ve ilaç araştırmaları, maden ve petrol endüstrilerinde kullanılan bu yöntem teknolojiye katkı sağlamaktadır. Adsorpsiyon ile yüzey modifikasyonu sonucu katının ıslatma, elektrik iletkenliği, absorplama, sürtünme gibi bazı özellikleri istenilen hale getirilmektedir.

İyonik yüzey aktif maddelerin adsorpsiyonunda katı- sıvı arayüzünde elektrik çift tabaka önemli bir etkidir. İyonik yüzey aktif maddelerin adsorpsiyonunun izotermi genellikle dört bölge içerir. Birinci bölgede adsorpsiyon derişimle artar ve eğim yaklaşık olarak birdir. Adsorpsiyon prosesi Henry Kanunu'na uyar. Bu bölgedeki adsorpsiyon; adsorbatın düşük konsantrasyondadır ve monomerlerin bağlanması elektrostatik çekimle gerçekleşir. İkinci bölgede bir artış görülür; bunun sebebi adsorbe olmuş monomerler ile adsorbe olmamış komşu moleküller arası etkileşimdir. Üçüncü bölgede eğim ikinci bölgedekinden daha düşüktür. Dördüncü bölgede ise bir doğru vardır ve adsorpsiyon bitmiştir.

2.2.6. Kolon Çalışmaları

Kolon denemelerinde belli miktar adsorbent cam kolon içine konur ve belli konsantrasyonlardaki çözelti sabit akış hızıyla kolona gönderilir. Her bir adsorbat için yapılan işlemlerde; C/C_0 oranı sabit olduğunda alınan örneklerin konsantrasyonları belirlenir. C/C_0 ile hacim arasında çizilen grafikten birim adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı tayin edilir.

Kolon çalışmalarında, kolona sabit konsantrasyondaki çözeltiyle sürekli besleme yapılırken, kesikli çalışmalarda çözeltinin başlangıçta sabit olan konsantrasyonu

zamanla azalır. Bu da konsantrasyon gradientinin kolon çalışmalarında daha fazla olmasına ve kapasitenin daha yüksek olmasına sebep olmaktadır. Kolon besleme hızı bu noktada önemlidir, hız belli bir değerin üzerine çıkarsa kesikli çalışmalardan elde edilen sonuçlar kolon çalışmalarında elde edilenlerden daha yüksek çıkabilir.

3. MALZEME ve YÖNTEM

3.1. KANTİTATİF ANALİZ

Çalışmalarda UV- Görünür bölge spektrofotometre kullanılarak SDBS, n-dodesilpiridinyumklorür ve Triton X- 100 maddesinin konsantrasyonları bulunmuştur.

3.2. KULLANILAN KİMYASAL VE CİHAZLAR

Çalışmalarda kullanılan cihaz ve kimyasallar aşağıdaki gibidir;

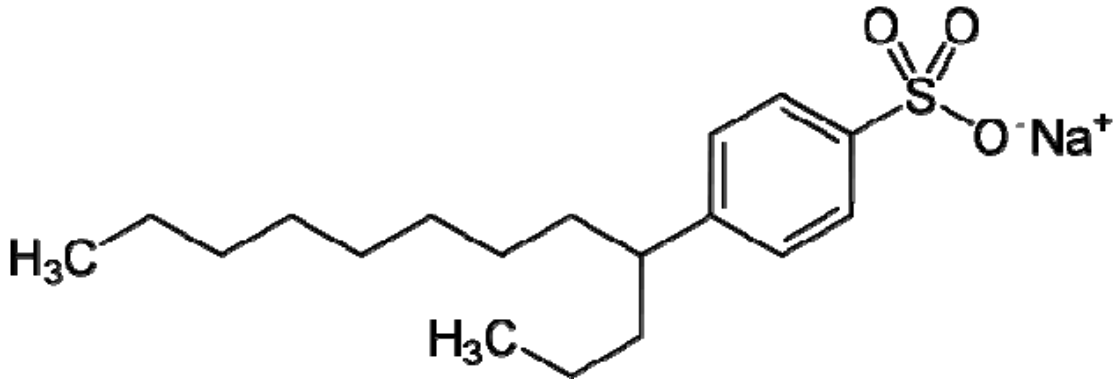
- Triton X- 100 Fluka firmasının 93420 katalog numaralı, biyokimya uygulamaları için kullanılabilen ürünüdür.
- Sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS); Fluka firmasının 25155-30-0 katalog numaralı ürünüdür.
- n-dodesilpiridinyumklorür; Aldrich firmasının 27.860- 2 katalog numaralı ürünüdür.
- pH ölçümleri Thermo Orion 720+ cihazı ile yapılmıştır.
- Saf su; Elektromag Water Destillation Apparatus cihazından elde edilmiştir.
- Santrifüj, Elektro-Mag marka M 4818M model (5500 rpm) cihazla yapılmıştır.
- Madde tartımları Radwag WAS 220X terazisi ile yapılmıştır.
- UV- Görünür bölge spektroskopi ölçümleri Thermo Helios γ cihazı ile yapılmıştır.
- Fırın Elektro-Mag marka, zaman ve sıcaklık kontrollü cihazdır.
- H_2SO_4 , HNO_3 gibi kimyasallar Merck firmasından temin edilmiştir.

Çalışmalarda ayrıca stalagmometre, manyetik karıştırıcı, cam kolonu, kolon pompası, desikatör gibi cihazlar kullanılmıştır.

3.3. YÜZEY AKTİF MADDELER

3.3.1. Sodyum Dodesil Benzen Sülfonat (SDBS)

Sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS), anyonik bir yüzey aktif maddedir. Moleküler formülü $C_{18}H_{29}NaO_3S/C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$ ve molekül ağırlığı 348.48 g/mol'dur. Kritik misel konsantrasyonu 150 mg/dm³'tür. Erime noktası 300°C'den yüksektir. Temizleme, nemlendirme, köpürme, emülsiyon ve ayrılma özelliklerine sahip olan madde, endüstriyel ve günlük deterjan çeşitlerinin üretilmesinde direkt olarak kullanılabilir. Biyolojik degradasyon oranı %90'dan fazladır. Normal koşullar altında, beyaz veya soğuk sarı bir renge sahip olup, macun(pasty liquid) veya toz halinde bulunur, kokusu yoktur.



Şekil 3.1 Sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS)'ın molekül yapısı

Sodyum dodesil benzen sülfonat, değişik tipte deterjan ve merhemlerin üretiminde hammadde olarak kullanılabilir. Kimya endüstrisinde çamaşır tozu, bulaşık makinesi temizleyicisi; tekstil endüstrisinde temizleyici, boyayıcı madde yardımcısı; elektroliz işleminde yağ çıkarıcı ve kağıt kaplama işleminde mürekkep çıkarıcı olarak kullanılabilirmeleri çok yaygın kullanım alanları olduğuna örnektir. Bunların dışında metal, bina yapımı, plastik, petrol inceleme gibi endüstrilerde de kullanılırlar.

SDBS, yanıcı bir madde değildir, fakat bir yangın durumunda ortama toksik dumanlar salgılar. Maruz kalındığında tıbbi yardım alınmalıdır. Sıvı ve katı halde, deride ve

gözlerde tahriş edici ve kaşıntıdırıcı bir etki yapar. LD₅₀ değeri kilogramda 0,5 ile 5 arasındadır.

Kimyasal özellikleri açısından incelediğinde görülen SDBS'nin, suyla ve diğer yaygın maddelerle hiçbir reaksiyona girmedir. Polimerleşmez.

Su kirliliği açısından bakıldığında, çok düşük konsantrasyonlarda su yaşamına zararlı olduğu görülmüştür. Suda oluşturduğu zehirliliğin 4–6 ppm/15 gün/sazan ve alabalık/toksik eşik ve 5,6 ppm/gümüş somon balığı/havalandırılmış göl suyundaki kritik değerden küçük olduğu görülmüştür.

GESAMP Tehlike Profili, SDBS'i çevreye olan tehlikesine göre değerlendirmiş ve öncelikle biyolojik birikim/yığılma etkisi olmadığını belirtmiştir. Yaşayan kaynaklara olan zararına 3, insanlarda ağızla ilgili zarara 1, temasla ilgili olan zararlara I vermiştir.

SDBS'nin toksikoloji verilerine bakılacak olunursa, ORL-RAT(Oral-sıçan – Ağız yoluyla-sıçan) LD₅₀ değerinin 1260 mg kg⁻¹, ORL-MUS(Oral-fare – Ağız yoluyla-fare) LD₅₀ değerinin 1330 mg kg⁻¹ ve IVN-MUS(intravenöz-fare – damar yoluyla-fare) LD₅₀ değerinin 105 mg kg⁻¹ olduğu saptanmıştır.

3.3.2. n-dodesilpiridinyum klorür

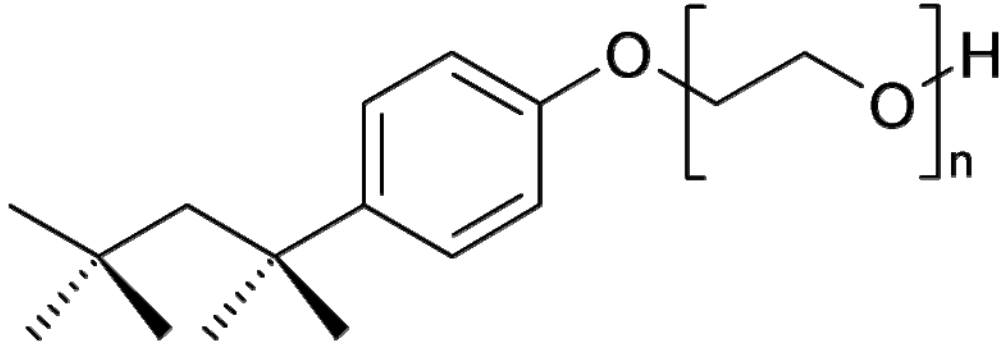
n-dodesilpiridinyum klorür, bir sentez kimyasalıdır. Moleküler formülü C₁₇H₃₀C₁N ve moleküler ağırlığı 283.89 g/mol'dur. Kritik misel konsantrasyonu 2.10⁻² mol/L'dir. Erime noktası 87–89°C de arasındadır. Normal koşullar altında bej renğinde ve toz halinde bulunur. Kokusu piridin gibidir, yanıcıdır Su içindeki çözünürlüğü 600 g/l'dir. Termal ayrışma, erime noktasının üstündeki bir sıcaklıkta gerçekleşir. n-dodesilpiridinyum klorür ilgili tespit edilmiş en büyük tehlike, deri ile temas etmesi ve yutulması haline ortaya çıkan zararlardır. Gözleri ve cildi tahriş eder.

n-dodesilpiridinyum klorürün toksikolojik bilgilerine bakıldığında, “akut zehirlilik” alt başlığı altında, LD₅₀(derman, sıçan) ve LD₅₀(oral, sıçan) değerlerinin sırasıyla 1684 mg/kg ve 203 mg/kg olduğu bulunmuştur. Hamsterlar üzerinde yapılan göz irritasyon

testlerinin sonucunda şiddetli tahrişler, tavşanlar üzerinde yapılan deri irritasyon testlerinin sonucunda ise tahrişler olduğu gözlemlenmiştir. “Akuta yakından kronik zehirlilik” alt başlığında toplanan toksikolojik bilgilerde de, ames testi sonucu bakteriyel mutajenitenin negatif çıktığı gözlemlenmiştir. Bu toksikolojik bilgilerin yanında, ekolojik bilgilere bakılacak olunursa, az miktarda biyodegrade olduğu ve ileri ekolojik veri olarak, sulara, atık sulara ve toprağa karışmasına izin verilmemesi gerektiği belirtilmiştir.

3.3.3. Triton X- 100

Endüstri ve bilimsel çalışmalarda sıkça kullanılan, iyonik olmayan bir yüzey aktif maddedir. Etilenoksitin alkil fenol ile yoğunlaştırılmasıyla elde edilen sentetik bir kimyasaldır. IUPAC adı Polietilen glikol ter-oktil fenil eterdir. Su ile 70°C’de bütün oranlarda çözelti oluşturur, soğuk suda dahi çözünebilir. Düz zincirli hidrokarbonlarda ve petrolde çözünemez. Esterlerde, alkolde, ketonlarda ve aromatik solventlerde ise çözünebilir. Kuvvetli asit, baz ve tuz solüsyonlarında aktiftir. Yükseltgeme ve indirgeme ajanlarına karşı dirençlidir.



Şekil 3.2 Triton X-100’ün molekül yapısı

Genel formülü $(C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n)$ olan molekülde “n” yaklaşık olarak 9,5 kabul edilir. Kritik misel konsantrasyonu $3,4 \cdot 10^{-4}$ mol/L’dir (Zheng ve Obbard, 2002). Erime noktası 6°C’ dir. Triton X-100’ün oluşturduğu miselin yarıçapı 44 Å⁰ ve toplanma sayısı da 86 bulunmuştur (Kumbhakar ve diğ., 2004). EC₅₀ değerleri 41 ile 85 µg / mL arasında bulunmuştur.

Biyokimyasal araştırmalarda tercih edilmesinin yanında, evsel ve endüstriyel deterjan olarak; böcek, mantar ve yabancı bitki öldürücülerde, dezenfekte edicilerde emülgatör olarak; yağ giderici ve metal temizleyici olarak; sulu veya susuz sistemlerdeki pigment veya başka katılar için dağıtıcı ajan olarak; tekstilde boyutlama, boyama ve bitirme işlemlerinde nüfuz edici ve düzgün dağıtma ajanı olarak; kağıt makinelerinde baloncuk azaltıcı olarak; deri sanayinde yağ giderici olarak kullanılmaktadır (Sisley ve Wood, 1964).

3.4. ADSORBENTİN HAZIRLANMASI

Yağ fabrikası deposundan temin edilen kullanılmış ağartma toprağından alınan 50g'lık numune 50mL'lik (37,5mL saf su+12,5mL H₂SO₄) H₂SO₄ çözeltisi ile karıştırıldı ve karışım fırına yerleştirildi. Fırın sıcaklığı oda sıcaklığından 350°C 'ye çıkartıldı ve bu sıcaklıkta üç saat bekletildi. Daha sonra numune fırının sıcaklığının oda sıcaklığına düşmesine kadar bekletildikten sonra fırından alındı ve saf su ile yıkandı. Saf su ile yıkama işlemine yıkama suyunun pH'ı 5.5 olana kadar devam edildi. Yıkama işleminden sonra etüvde 8 saat kurutuldu ve tekrar öğütüldü. 0.1 mm elek altında kalan kısmı deneylerde kullanılmak üzere saklandı. Elde edilen adsorbentin yüzey alanı 211 m²/g olarak bulunmuştur.

Aynı yöntemle hazırlanan diğer adsorbentler:

42,5 mL saf su ve 7,5 mL H₂SO₄ ile hazırlanan adsorbentin yüzey alanı 195 m²/g; 47 mL saf su ve 3 mL H₂SO₄ ile hazırlanan adsorbentin yüzey alanı 152 m²/g olarak bulunmuştur.

En iyi yüzey alanı ve deneme sonuçları; 37,5mL saf su+12,5mL H₂SO₄ içeren asit çözeltisi kullanılarak üretilen adsorbentten elde edildiğinden, yalnızca bu adsorbente ait bulgulara yer verilmiştir.

3.5. ADSORPSİYON DENEMELERİ

Çalışmada adsorpsiyon denemeleri iki değişik yöntemle yapılmıştır:

1. Kesikli çalışmalar
2. Kolon çalışmaları

Kesikli çalışmalarda belirli miktarda adsorbent belirli hacimlerde yüzey aktif madde çözeltileri ile dengeye gelene kadar çalkalandı. Belirli zaman aralıklarında karışımdan numune alınarak konsantrasyonlar ölçüldü ve konsantrasyon sabit kalınca adsorpsiyon prosesinin bittiği kabul edildi.(Bir saat boyunca, konsantrasyonlar birbirine çok yakın çıktığında)

Karışımda adsorbent dakikada 5500 devir yapan santrifüj ile ayrılmıştır. Yukarıda yapılan kesikli çalışmalar sonunda kinetik model kurulmuş, Langmuir ve Freundlich izotermi çözülmüştür.

Adsorpsiyona pH'ın etkisini incelemek için üç yüzey aktif maddenin aynı konsantrasyondaki değişik (pH 3 ile 9 arasında) pH'lardaki çözeltileri kullanılmış ve pH'ın adsorpsiyona etkisi incelenmiştir.

Kolon çalışmaları ise iki ayrı kısımda yapılmıştır. Birinci kısımda besleme hızının adsorpsiyon kapasitesine etkisi incelenmiş bunun için aynı başlangıç konsantrasyonunda ve değişik besleme hızlarında çözeltiler içinde 2.5g adsorbent olan kolona yollanmıştır. Kolon çıkışında alınan numunelerin konsantrasyonları ölçülerek adsorpsiyon takip edilmiş ve kolon girişi konsantrasyonu çıkış konsantrasyonuna eşit olduğu görüldükten sonra (adsorpsiyonun bittiği kabul edilmiştir) 0.5 litre daha besleme yapılmıştır.

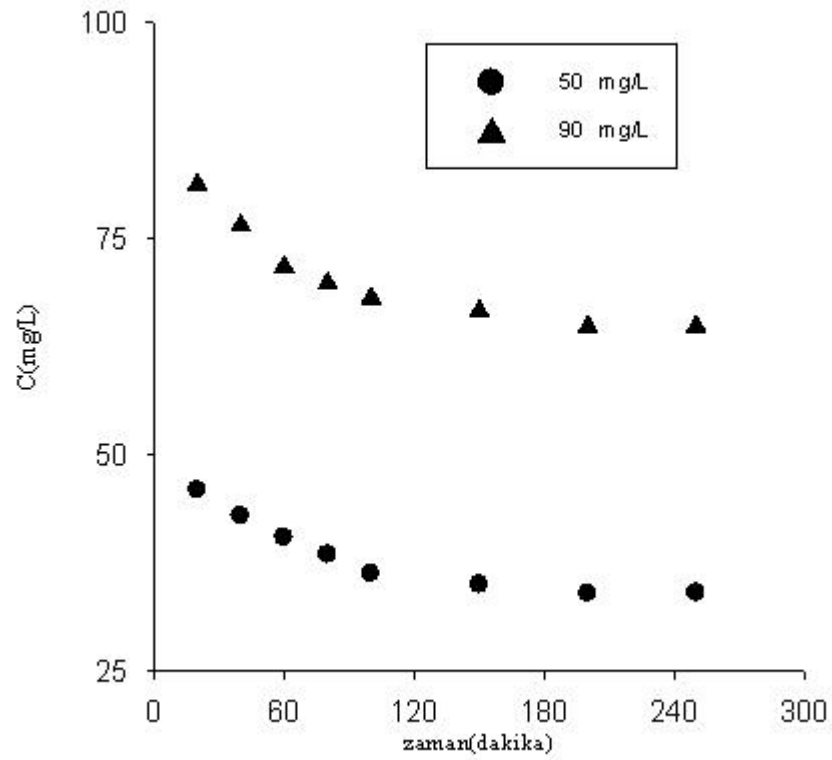
İkinci kısımda ise başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi incelenmiştir. Deneyler bu kısımda da yukarıda anlatıldığı gibi yapılmıştır ama besleme debisi sabit tutulmuştur.

4. BULGULAR

4.1. KONSANTRASYONUN ZAMANLA DEĞİŞİMİ

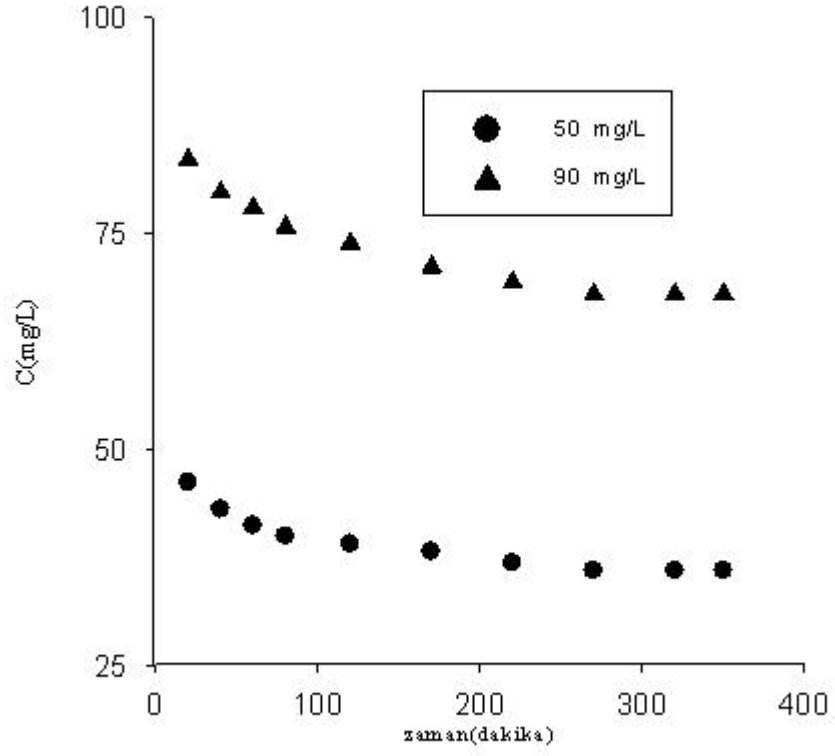
N-dodesilpridinyum klorür, SDBS ve Triton X- 100'ün konsantrasyonun zamana bağlı değişim grafikleri aşağıda verilmiştir.

4.1.1. n-dodesilpiridinyum klorür



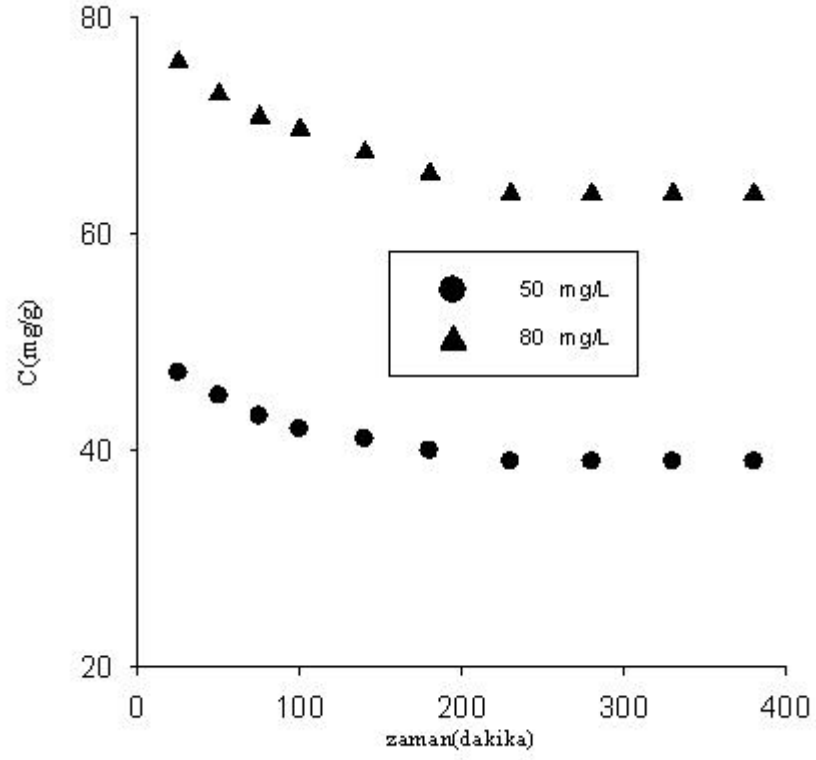
Şekil 4.1 İki değişik konsantrasyonda n-dodesil pridinyum klorür için konsantrasyonunun zaman ile değişimi grafiği

4.1.2. SDBS



Şekil 4.2 İki değişik konsantrasyonda SDBS için konsantrasyonunun zaman ile değişimi grafiği

4.1.3. Triton X- 100

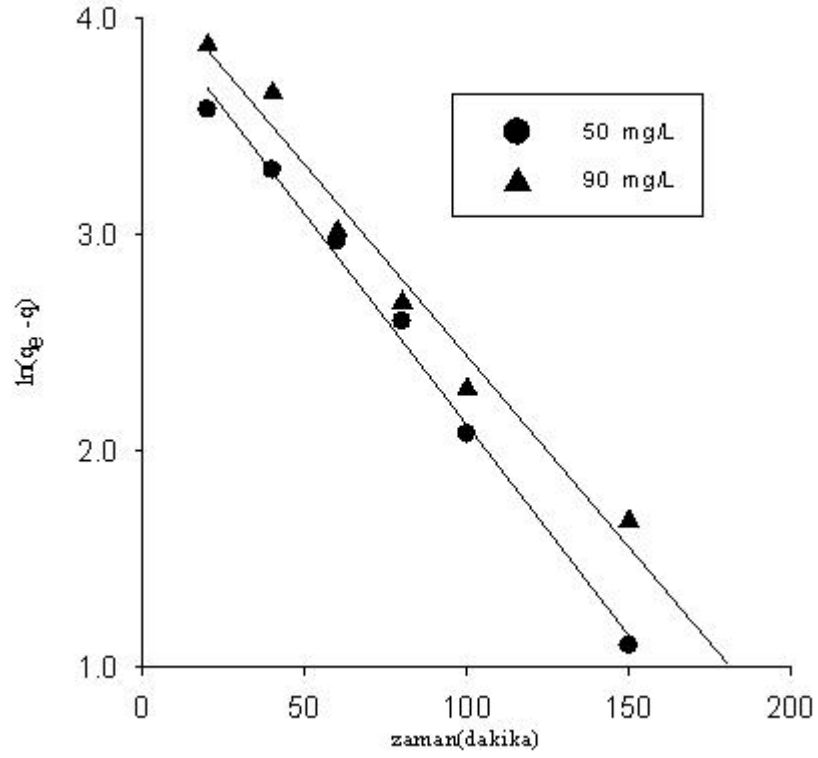


Şekil 4.3 İki değişik konsantrasyonda Triton X- 100 için konsantrasyonunun zaman ile değişimi grafiği

4.2. ADSORPSİYON KİNETİĞİ (LAGERGREN HIZ EŞİTLİĞİ)

4.2.1. n-dodesilpiridinyum klorür

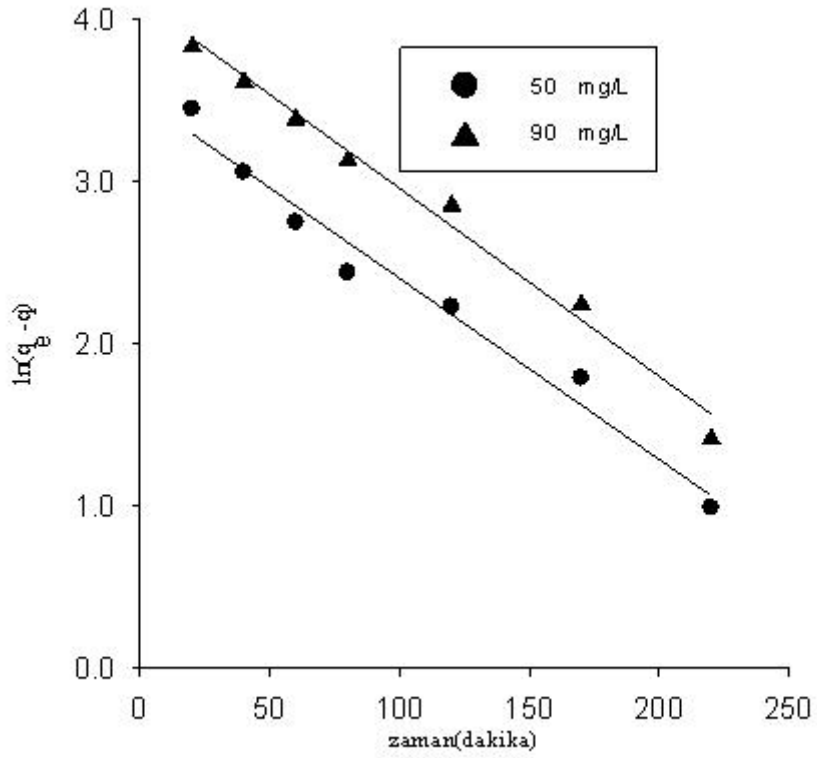
Çalışmalar 50 mg/L ve 90 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında yapılmıştır.



Şekil 4.4 n-dodesilpiridinyum klorürün SBE ile adsorpsiyonu için Lagergren grafiği

4.2.2. SDBS

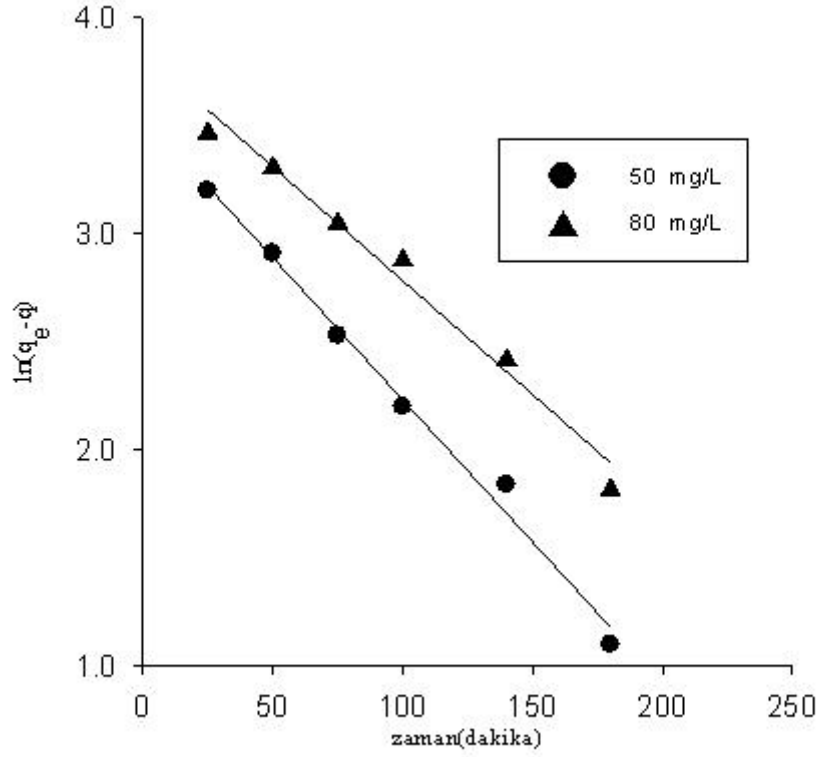
Çalışmalar 50 mg/L ve 90 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında yapılmıştır.



Şekil 4.5 SDBS'nin SBE ile adsorpsiyonu için Lagergren grafiği

4.2.3. Triton X- 100

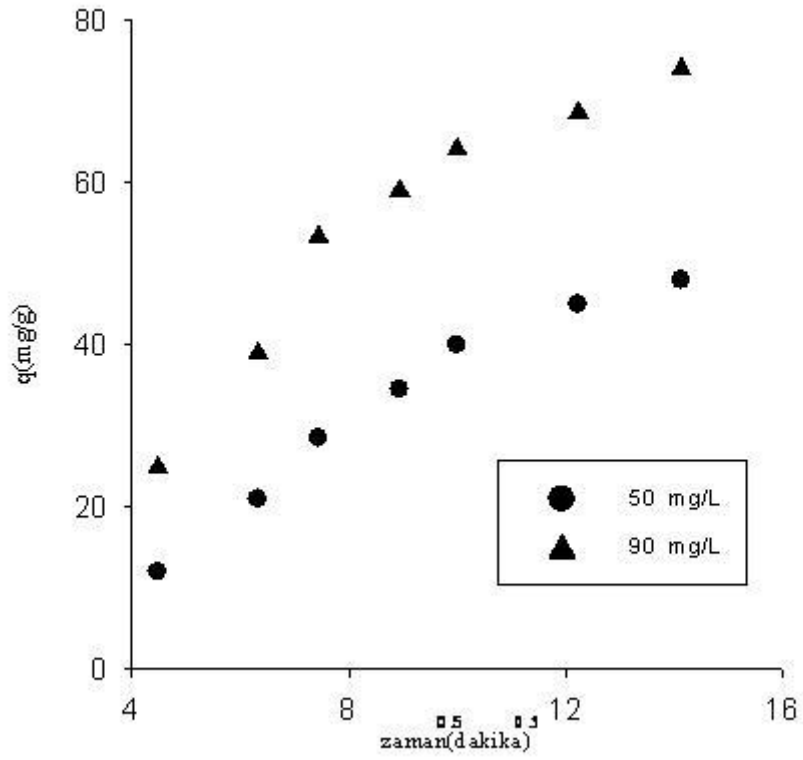
Çalışmalar 50 mg/L ve 80 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında yapılmıştır.



Şekil 4.6 Triton X- 100'ün SBE ile adsorpsiyonu için Lagergren grafiği

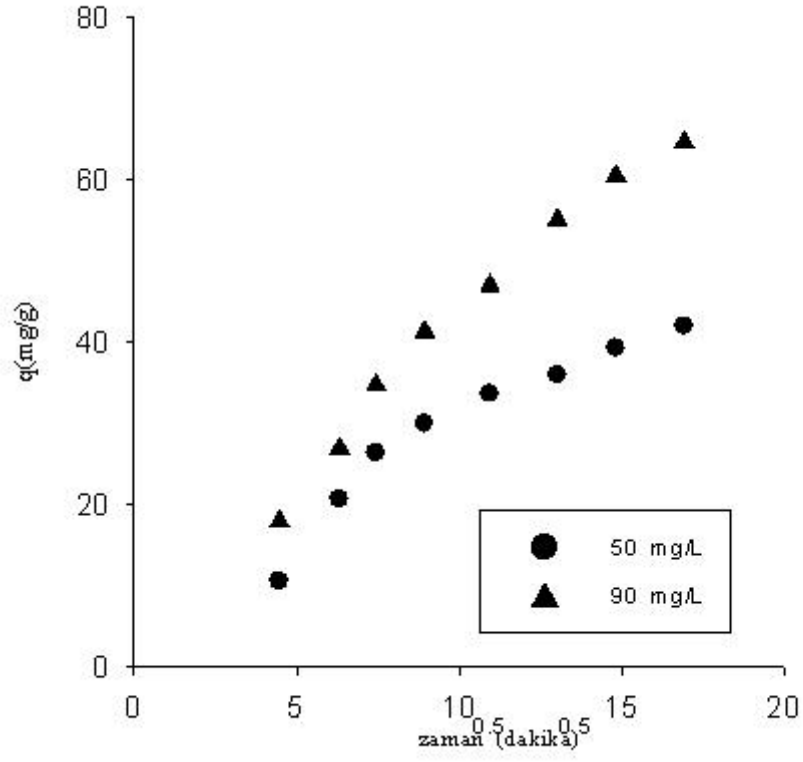
4.3. TANECİK İÇİ DİFÜZYON

4.3.1. n-dodesilpiridinyum klorür



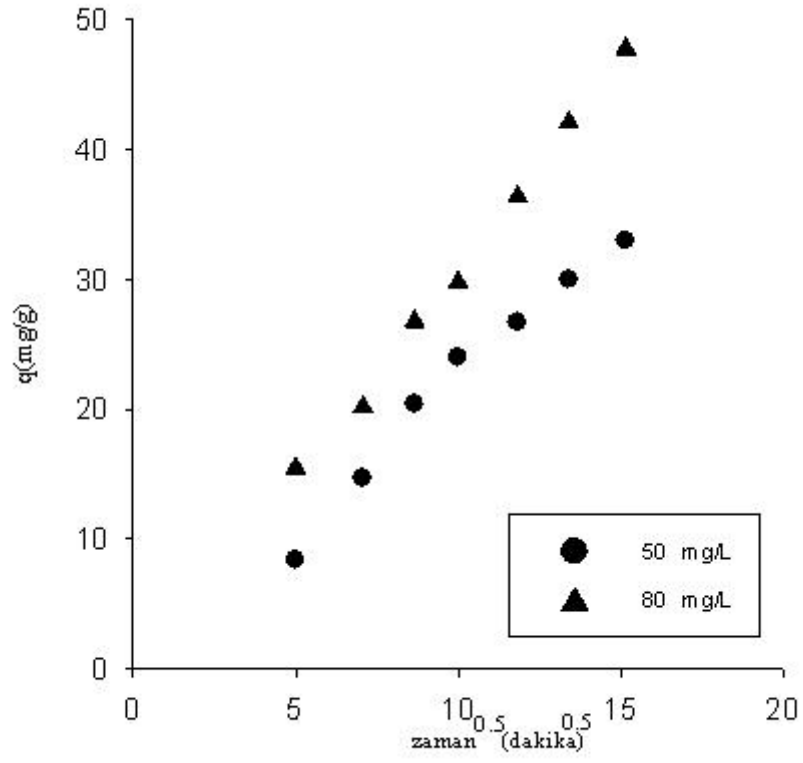
Şekil 4.7 n-dodesilpiridinyum klorürün SBE ile adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği

4.3.2. SDBS



Şekil 4.8 SDBS'nin SBE ile adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği

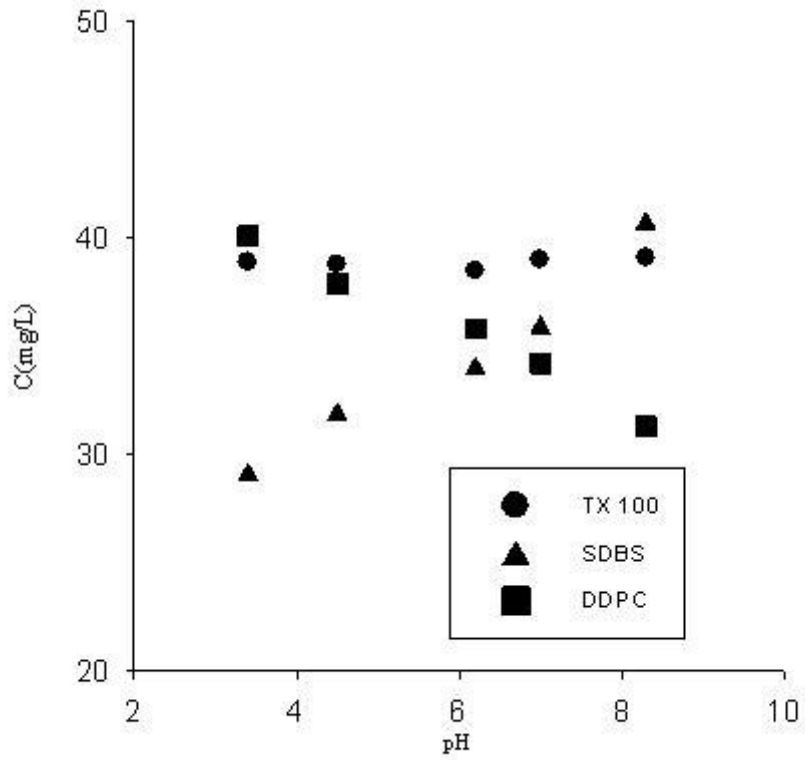
4.3.3. Triton X- 100



Şekil 4.9 Triton X- 100'ün SBE ile adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon grafiği

4.4. pH ÇALIŞMALARI

Farklı pH'larda üç yüzey aktif maddenin (n-dodesilpiridinyum klorür, SDBS ve triton X-100) SBE ile adsorpsiyonuna pH etkisi aşağıdaki grafikte gösterilmiştir.



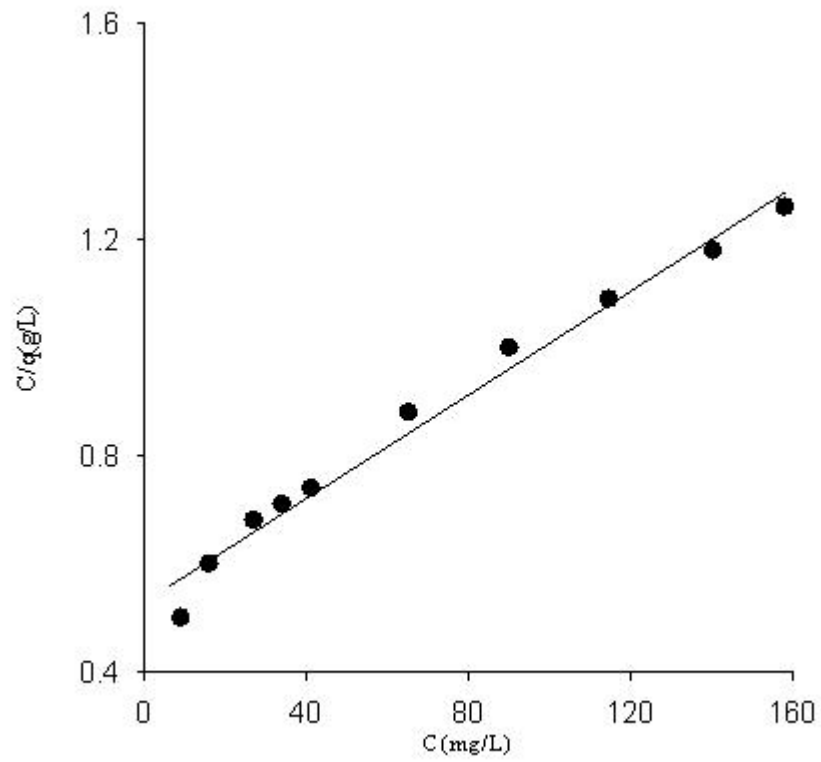
Şekil 4.10 Üç yüzey aktif maddenin SBE ile adsorpsiyonuna pH etkisi grafiği

●: Triton X- 100, ▲: SDBS ve ■: n-dodesilpiridinyum klorürü göstermektedir.

4.5. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

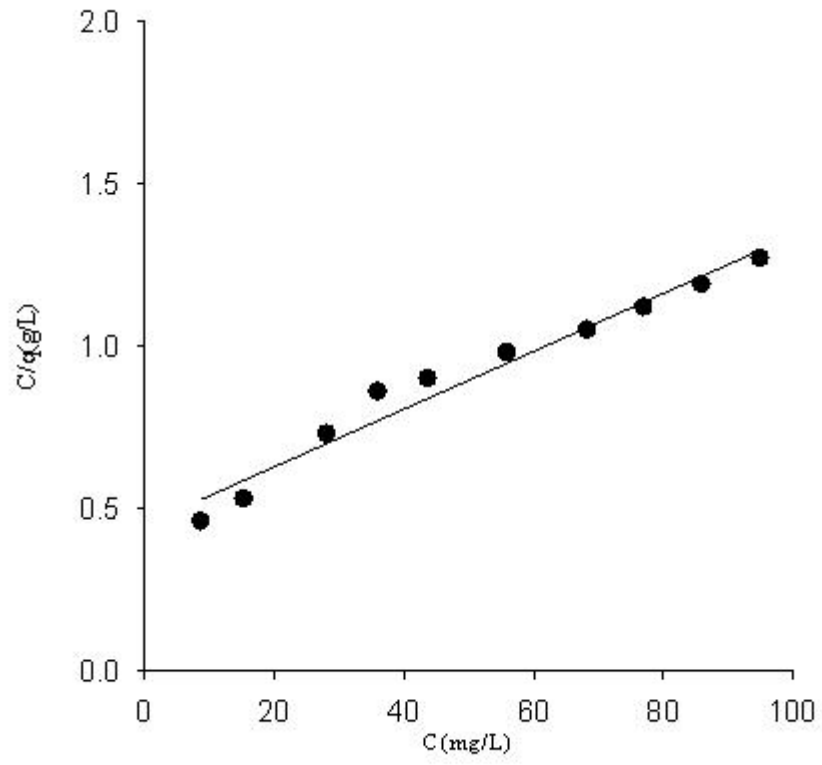
4.5.1. Langmuir İzotermi

4.5.1.1. *n*-dodesilpiridinyum klorür



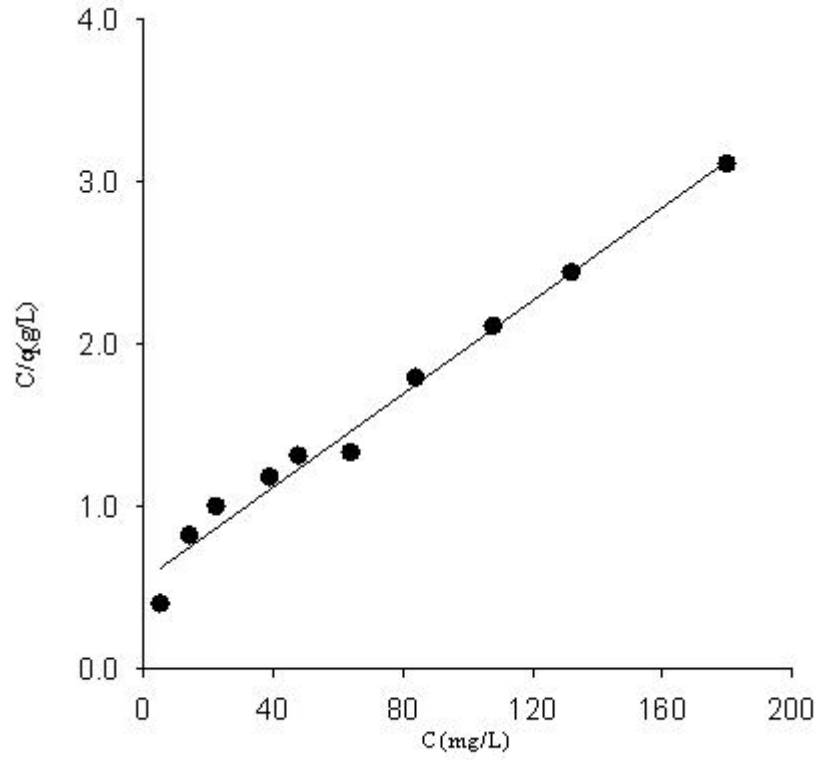
Şekil 4.11 *n*-dodesilpiridinyum klorürün SBE ile adsorpsiyonunun Langmuir İzotermi

4.5.1.2. SDBS



Şekil 4.12 SDBS'nin SBE ile adsorpsiyonunun Langmuir İzotermi

4.5.1.3. Triton X- 100



Şekil 4.13 Triton X- 100'ün SBE ile adsorpsiyonunun Langmuir İzotermi

Tablo 4.1 Üç yüzey aktif madde için Langmuir sabitleri

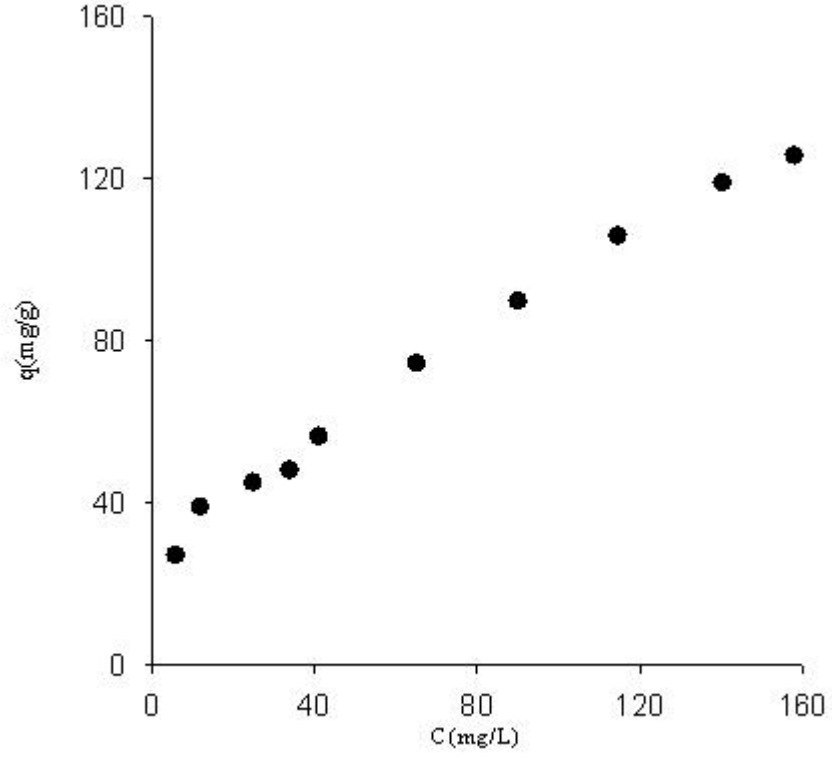
	Q_0 (mg/g)	b (L/mg)
N-Dodesilpiridinyum klorür	208	0.011
SDBS	114	0.019
Triton X- 100	70	0.025

Yukarıda elde edilen değerlerin dışında, Malzeme ve Yöntem bölümünde bahsedilen 42,5 mL saf su ile 7,5 mL H_2SO_4 ayrıca 47 mL saf su ile 3 mL H_2SO_4 ilavesiyle hazırlanan ve aynı termal işleminden geçirildikten sonra elde edilen adsorbentlerle de her üç yüzey aktif madde için adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

Bu alışmalar sonucunda 42,5 mL saf su ve 7,5mL H₂SO₄ ile hazırlanan adsorbent için adsorpsiyon kapasitesini gösteren Q₀ sabiti; SDBS için 97 mg/g, n-dodesil piridinyum klorür için 201 mg/g ve Triton-X 100 için 56 mg/g bulunmuştur. 47 mL saf su ve 3 mL H₂SO₄ ile hazırlanan adsorbent için Q₀ sabiti; SDBS için 73 mg/g, n-dodesil piridinyum klorür için 165 mg/g ve Triton-X 100 için 40 mg/g bulunmuştur.

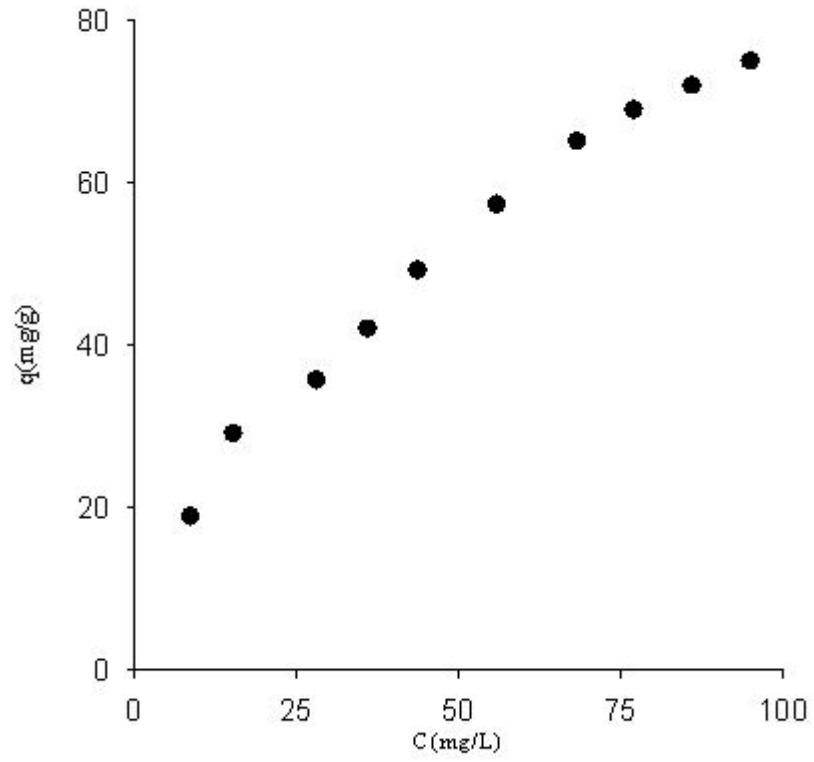
4.5.2. Giles İzotermi

4.5.2.1. *n*-dodesilpiridinyum klorür



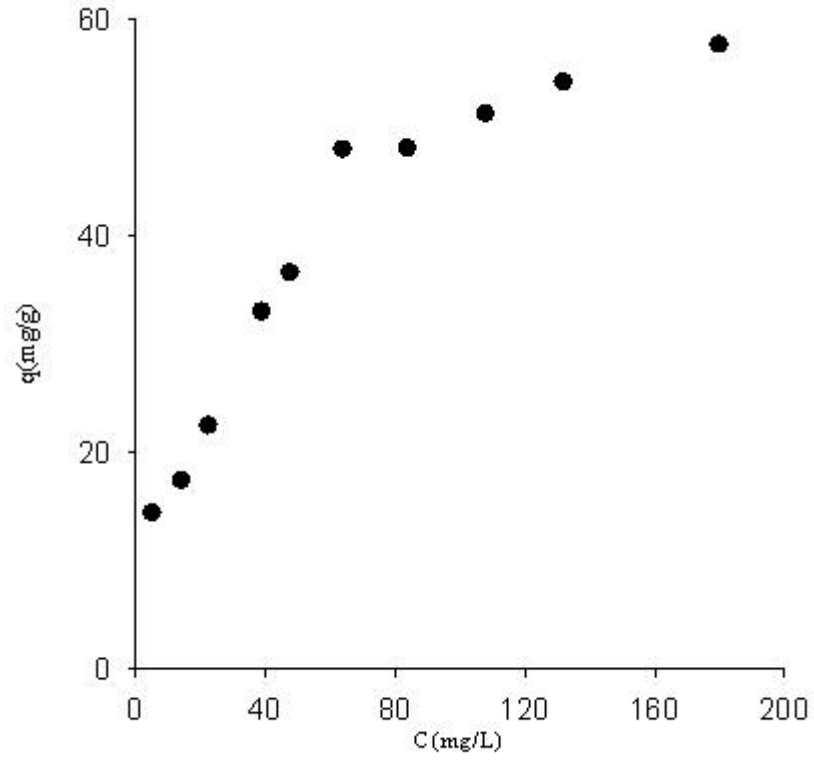
Şekil 4.14 *n*-dodesilpiridinyum klorürün SBE ile adsorpsiyonunun Giles İzotermi

4.5.2.2. SDBS



Şekil 4.15 SDBS'nin SBE ile adsorpsiyonunun Giles İzotermi

4.5.2.3. Triton X- 100

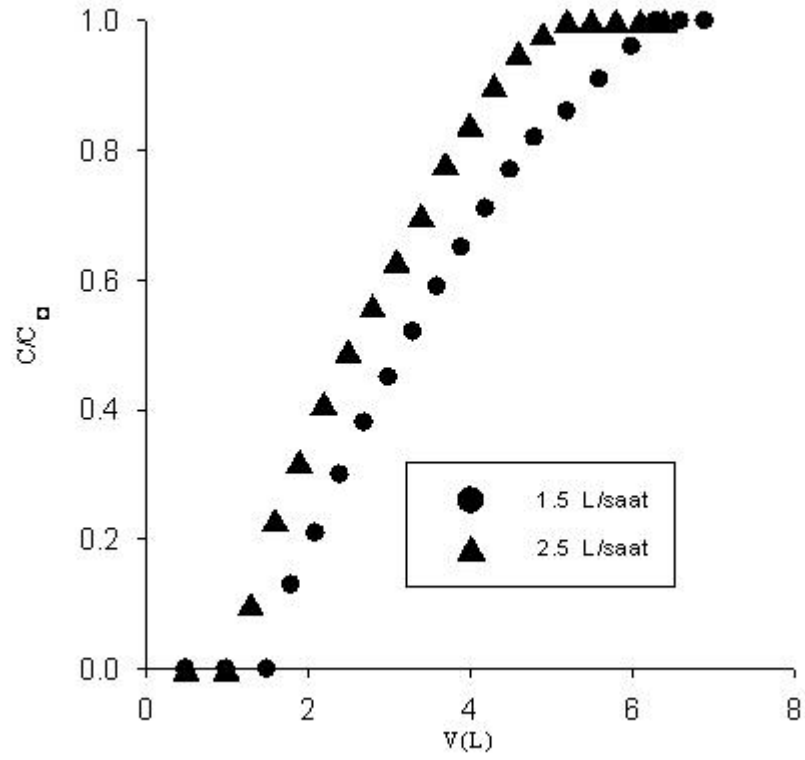


Şekil 4.16 Triton X- 100'ün SBE ile adsorpsiyonunun Giles İzotermi

4.6. KOLON ÇALIŞMALARI

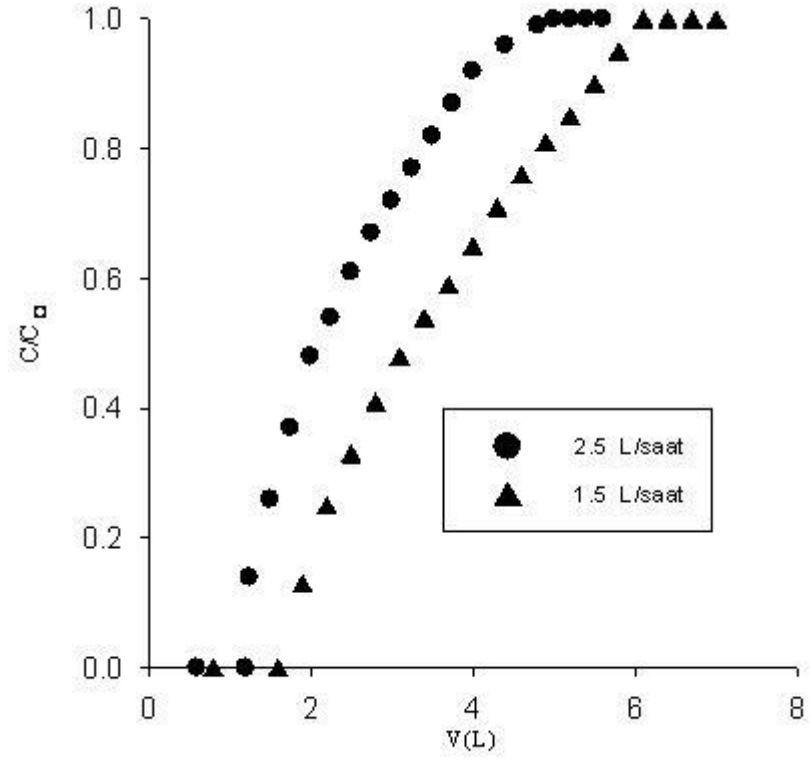
4.6.1. Akış Hızının Etkisi

4.6.1.1. *n*-dodesilpiridinyum klorür



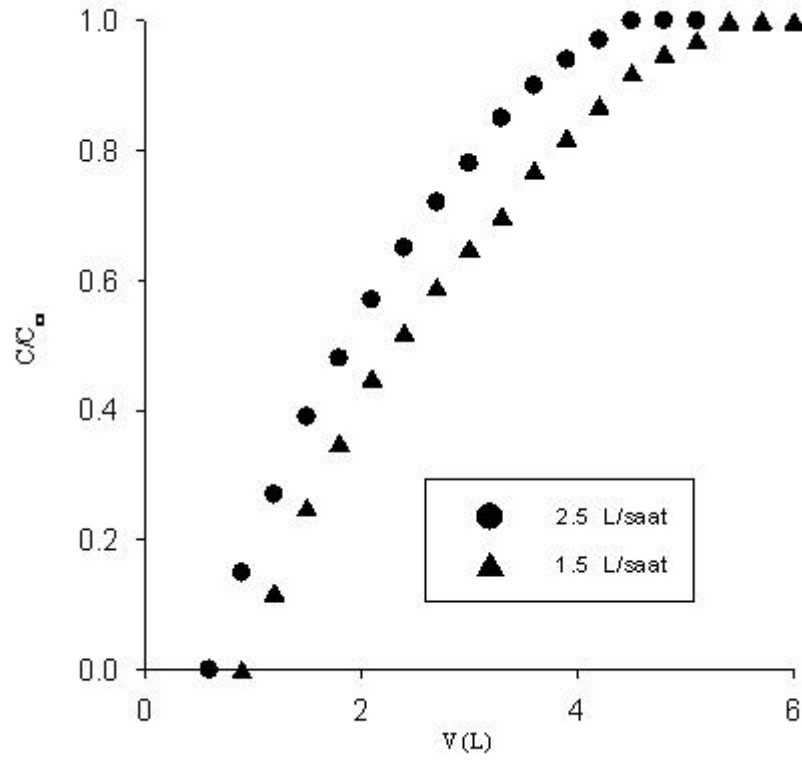
Şekil 4.17 *n*-dodesilpiridinyum klorürün SBE ile adsorpsiyonuna akış hızının etkisini gösteren kolon çalışması grafiği

4.6.1.2. SDBS



Şekil 4.18 SDBS'nin SBE ile adsorpsiyonuna akış hızının etkisini gösteren kolon çalışması grafiği

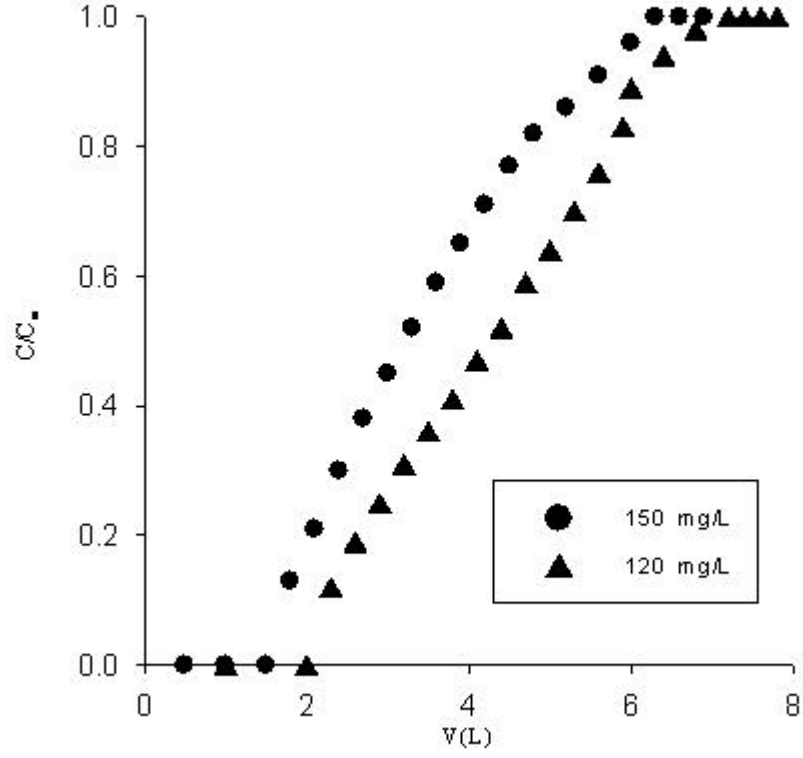
4.6.1.3. Triton X- 100



Şekil 4.19 Triton X- 100'ün SBE ile adsorpsiyonuna akış hızının etkisini gösteren kolon çalışması grafiği

4.6.2. Konsantrasyon Etkisi

4.6.2.1. *n*-dodesilpiridinyum klorür

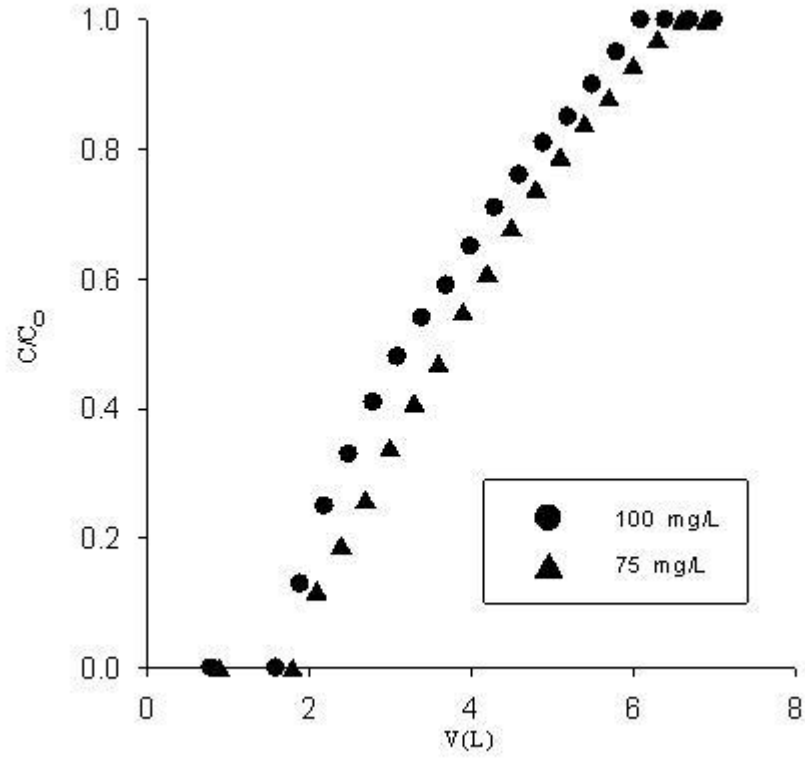


Şekil 4.20 *n*-dodesilpiridinyum klorürün SBE ile adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisini gösteren kolon çalışması grafiği

Tablo 4.2 n-dodesilpiridinyum klorürün kolon çalışmalarında elde edilen parametrelerin değerleri

	Başlangıç Konsantrasyonu		Akış Hızı	
	120 mg/L	150 mg/L	1.5 L/saat	2.5 L/saat
V_i (L)	2	1.5	1.5	1
X_i (mg/g)	120	150	150	75
V_f (L)	7.4	6.3	6.3	5.2
X_f (mg/g)	229	241.5	241.5	190.22

4.6.2.2. SDBS

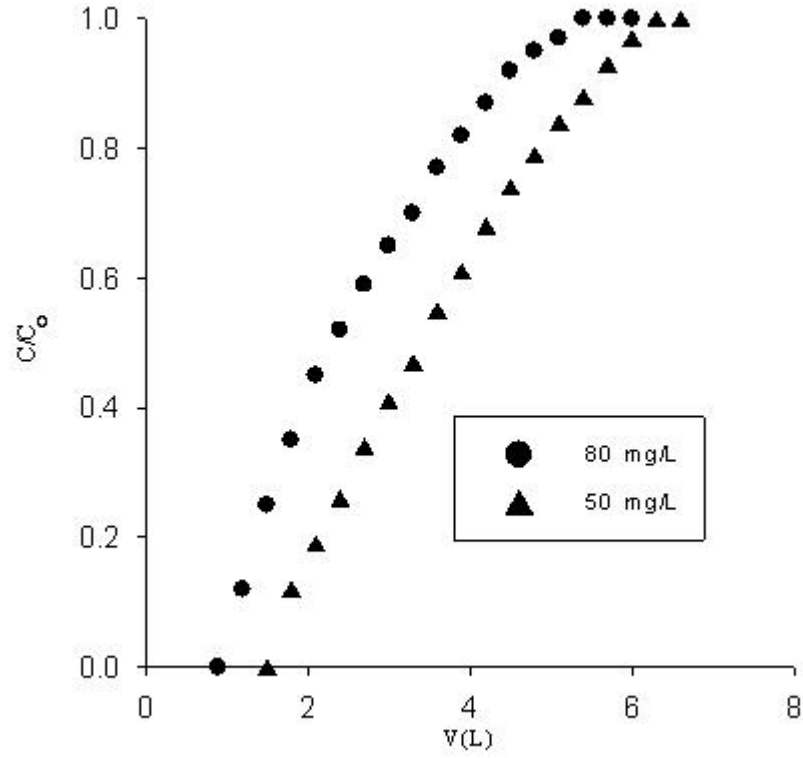


Şekil 4.21 SDBS'nin SBE ile adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisini gösteren kolon çalışması grafiği

Tablo 4.3 SDBS'nin kolon çalışmalarında elde edilen parametrelerin değerleri

	Başlangıç Konsantrasyonu		Akış Hızı	
	75 mg/L	100 mg/L	1.5 L/saat	2.5 L/saat
V_i (L)	1.8	1.6	1.6	1.2
X_i (mg/g)	67.5	80	80	60
V_f (L)	6.7	6.1	6.1	5.1
X_f (mg/g)	140	153	153	122

4.6.2.3. Triton X- 100



Şekil 4.22 Triton X-100'ün SBE ile adsorpsiyonuna konsantrasyon etkisini gösteren kolon çalışması grafiği

Tablo 4.4 Triton X- 100'ün kolon çalışmalarında elde edilen parametrelerin değerleri

	Başlangıç Konsantrasyonu		Akış Hızı	
	50 mg/L	80 mg/L	1.5 L/saat	2.5 L/saat
V_i (L)	1.5	0.9	0.9	0.6
X_i (mg/g)	75	36	36	24
V_f (L)	63	5.4	5.4	4.5
X_f (mg/g)	79	94	94	76

Tablo 4.2, 4.3 ve 4.4'te kullanılan semboller;

V_i : Dönüm noktası hacmi (L)

X_i : Dönüm noktasına kadar birim adsorbat tarafından adsorbe edilen miktarı (mg/g)

V_f : Son dönüm noktası hacmini (L)

X_f : Kolonun adsorpsiyon kapasitesini (mg/g)

göstermektedir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'te kullanılan üç yüzey aktif maddenin iki farklı başlangıç konsantrasyonu için dengeye gelme eğrileri görülmektedir. n-dodesilpiridinyum klorürün 50 ve 90 mg/L başlangıç konsantrasyonları için dengeye gelme süresi 200 dakikadır. Sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS)'ın iki farklı başlangıç konsantrasyonu 50 ve 90 mg/L başlangıç konsantrasyonları için dengeye gelme süresi 270 dakikadır. Triton X- 100'ün ise 50 ve 80 mg/L başlangıç konsantrasyonları için dengeye gelme süresi 260 dakikadır. Sonuçlardan başlangıç konsantrasyonunun dengeye gelme süresini etkilemediği anlaşılmaktadır. Çalışılan bütün konsantrasyonlar için dengeye gelme süreleri bulunmuştur ve bu sürelerin yukarıda bulunan sürelerle aynı olduğu görülmüştür. Grafiklerde karışıklık olmaması için her başlangıç konsantrasyonu için konsantrasyonun zamanla değişimi eğrileri gösterilmemiştir.

Şekil 4.4, 4.5 ve 4.6'da kullanılan üç yüzey aktif madde için Lagergren grafikleri görülmektedir. Her üç madde için konsantrasyonun zamanla değişim değerleri alınarak, bu değerler birinci ve ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanmış ve Lagergren Hız Eşitliği'ne daha uygun görüldüğü için Lagergren grafikleri ile gösterilmiştir.

n-dodesilpiridinyum klorürün 50 ve 90 mg/L başlangıç konsantrasyonları için Lagergren hız katsayıları 0.019 ve 0.017 dakika⁻¹, SDBS'nin 50 ve 90 mg/L başlangıç konsantrasyonları için Lagergren hız katsayıları 0.011 ve 0.010 dakika⁻¹ ve Triton X-100'ün 50 ve 80 mg/L başlangıç konsantrasyonları için Lagergren hız katsayıları 0.012 ve 0.011 dakika⁻¹ bulunmuştur.

Adsorpsiyon çalışmalarında hız belirleyici adımı bulmak gerekmektedir. Bundan dolayı kritik değerlerden elde edilen veriler hız belirleyici adımı bulmakta kullanılmıştır. Bir adsorpsiyon prosesini üç aşamada ele alabiliriz. Birinci aşamada çözünmüş madde film tabakasına geçer, ikinci aşamada adsorbentin gözenekleri arasından geçer. Üçüncü aşamada ise yüzeye tutunur. Buradaki ikinci aşama tanecik içi difüzyona tekabül

etmektedir. Tanecik içi difüzyonun etkisini göstermek için herhangi bir t anında adsorbe olan miktar ile zamanın karekökü arasında grafikler çizilmiştir. Şekil 4.7, 4.8 ve 4.9 bu grafiklere tekabül etmektedir ve hepsi de birbirine benzemektedir. Hepsinde önce bir eğri daha sonra bir doğru görülmektedir. Grafiklerin parçası olan eğri kısım film difüzyonunu, doğru kısım ise tanecik içi difüzyonu göstermektedir. Doğru kısmın uzantıları orijinden geçmemektedir ve bu da adsorpsiyonun tek mekanizmasının tanecik içi difüzyon olmadığını göstermektedir. Adsorpsiyona hem film difüzyonu hem de tanecik içi difüzyon etki etmektedir.

n-dodesilpiridinyum klorürün 50 ve 90 mg/L başlangıç konsantrasyonları için tanecik içi difüzyon katsayısı 3.04 ve 3.17 mg/g.dakika^{0.5}, SDBS'nin 50 ve 90 mg/L başlangıç konsantrasyonları için tanecik içi difüzyon katsayıları 1.80 ve 3.45 mg/g.dakika^{0.5} ve Triton X- 100'ün 50 ve 80 mg/L başlangıç konsantrasyonları için tanecik içi difüzyon katsayıları 1.74 ve 3.55 mg/g.dakika^{0.5} bulunmuştur.

Çözelti pH'ının adsorpsiyon üzerinde etkisi oldukça büyüktür. Çalışmada kullanılan yüzey aktif maddelerden ikisi (SDBS ve n-dodesilpiridinyum klorür) anyonik ve katyonik yüzey aktif maddelerdir. Bu nedenle çözelti pH'ının bu maddenin adsorpsiyonunu etkileyeceği aşıkardır. Kullanılan adsorbentin zpc değeri 3.2'dir yani bu noktanın üzerinde adsorbent negatif yüklü altında ise pozitif yüklüdür. pH verilerini her üç yüzey aktif madde için çizilen Langmuir grafiklerinde elde edilen Langmuir izoterminin adsorbentin kapasitesini gösteren Q_0 katsayısıyla birlikte yorumlamak gerekir. Langmuir izotermi her üç yüzey aktif madde için de pH 7'de çizilmiştir. Şekil 4.10'da üç yüzey aktif madde için konsantrasyonun pH'la değişimi görülmektedir. Triton X-100'de pH'ın önemli bir etkisi olmamasına rağmen SDBS'de pH arttıkça denge konsantrasyonu da artmaktadır yani adsorpsiyon azalmaktadır. n-dodesilpiridinyum klorür için pH arttıkça denge konsantrasyonu da azalmaktadır yani adsorpsiyon artmaktadır. Langmuir izotermi sabitlerini veren Tablo 4.1'de Q_0 değerleri büyüklükleri sırasıyla; n-dodesilpiridinyum klorür >SDBS> Triton X-100 şeklindedir. Bu durum şöyle yorumlanabilir; SDBS anyonik olduğundan düşük pH'da daha iyi adsorbe olmaktadır. n-dodesilpiridinyum klorür ise katyonik bir yüzey aktif madde olduğundan yüksek pH'da daha iyi adsorbe olmaktadır. Adsorbentin zpc değeri 3.2'dir, bunun üzerinde negatif yük olduğundan SDBS'nin adsorpsiyonu azalmakta,

n-dodesilpiridinyum klorürün adsorpsiyonu ise artmaktadır. SDBS düşük pH'da elektrostatik çekim ve dispersiyon kuvvetleri ile adsorbe olurken yüksek pH'da yalnız dispersiyon kuvvetleriyle adsorbe olmaktadır. n-dodesilpiridinyum klorür ise düşük pH'larda dispersiyon kuvvetleriyle adsorbe olurken yüksek pH'da hem elektrostatik çekim hem de dispersiyon kuvvetleri ile adsorbe olmaktadır. Triton X-100 ise nötr bir yüzey aktif madde olduğundan yalnız dispersiyon kuvvetleriyle adsorbe olmaktadır.

Ayrıca değişik oranlarda saf su ve sülfirik asit kullanılarak üretilerek elde edilen adsorbentler için bulunan Q_0 sabitleri, her bir adsorbat için kullanılan su oranı arttıkça azalmaktadır. Bu durumu saf su oranı arttıkça adsorbentlerin yüzey alanlarının azalmasıyla açıklayabiliriz.

Şekil 4.17, 4.18, 4.19, 4.20, 4.21 ve 4.22'de kolon çalışmaları sonuçları görülmektedir. Kolon çalışmalarında besleme hızının ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi incelenmiştir. Şekil 4.17, 4.18, 4.19'daki grafiklerden elde edilen değerler Tablo 4.2, 4.3 ve 4.4'te gösterilmektedir. Tablolardan açıkça görüldüğü gibi akış hızının kapasiteyi etkilediği anlaşılmaktadır. Akış hızı arttıkça kapasite her üç adsorbat için düşmüştür. Bu durum hızın artmasıyla temas süresinin azalması ve dolayısıyla tutunmanın azalmasıyla açıklanabilir. Aynı zamanda kolonlardan elde edilen kapasite değerleri kesikli çalışmalardan elde edilenlerden farklı olduğu görülmektedir. Bazı araştırmacılar da benzer sonuçlar bulmuşlardır (Gonzales ve diğ., 1999; Aksoyoğlu, 1989; Lee ve Davis, 2001; Tan ve diğ., 1993; Yoshikawa ve Kataoka, 1994).

Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi ve sonuçlar Şekil 4.20, 4.21 ve 4.22 ve Tablo 4.2, 4.3 ve 4.4'te görülmektedir. Tablolarda görüldüğü gibi başlangıç konsantrasyonunun artması kolonun kapasitesini arttırmıştır. Başlangıç konsantrasyonunun etkisi dönüm noktası eğrilerini iki şekilde etkiler (Lua ve Jia, 2009):

- 1) Başlangıç konsantrasyonu artması doygunluk noktasına gelme zamanını azaltır. Böylece daha yüksek konsantrasyonda çizilen dönüm noktası eğrisi daha solda olur.

- 2) Başlangıç konsantrasyonu artması adsorpsiyonun hızını artırır; bunun nedeni daha yüksek olan konsantrasyon gradientidir. Böylece dönüm noktası zamanı artar.

Burada birinci durumun hakim olduğu görülmektedir.

Şekil 4.14, 4.15 ve 4.16'da üç adsorbat için Giles izotermi görülmektedir. Bu eğrilerden her üç madde için de adsorpsiyonun L tipi olduğu görülmektedir.

6. KAYNAKLAR

AKSOYOĞLU, S., 1989, Sorption of U(VI) on granite, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 134, 393-403

AL-GHOUTI, Mohammad A., KHRAISHEH, Majeda A.M., AHMAD, Mohammad N.M., ALLEN, Stephen, 15 June 2009, Adsorption behavior of methylene blue onto Jordanian diatomite: A kinetic study, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 165, Issues 1-3, Pages 589-598

BABU, B.V., GUPTA, S., 2008, Adsorption of Cr (VI) using activated neem leaves as an adsorbent: kinetic studies, *Adsorption*, 14, 85–92.

BANSAL, Manjeet, SINGH, Diwan, GARG, V.K., 9 June 2009, A comparative study for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agriculture wastes' carbons, *Journal of Hazardous Materials*, *In Press, Accepted Manuscript, Available*

BERKEM, A.R., BAYKUT, S., BERKEM, M.L., 1993, *Fizikokimya 1-2. Cilt*, İ. Ü., Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul, ISBN: 975- 404-204-7

BEZERRA, M., ARRUDA, M.A.Z., FERREIRA, S.L.C., 2005, Cloud Point Extraction as a Procedure of Separation and Pre- Concentration for Metal Determination Using Spectroanalytical Techniques: A Review, *Applied spectroscopy Reviews*, 40: 269-299, 2005

BONNETT, R., MARTINEZ, G., 2001, Photobleaching of sensitizers used in photodynamic therapy, Tetrahedron report number 591, *Tetrahedron* 57, 9513-9547

CHIH-HUANG WENG, CHA- ZEN TSAI, SUE- HUA CHU, YOGESH C. SHARMA, 1 April 2007, Adsorption characteristics of copper(II) onto spent activated clay, *Separation and Purification Technology*, Volume 54, Issue 2, Pages 187- 197

CHIH-HUANG WENG, YI-FONG PAN, 1 June 2007, Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 144, Issues 1–2, , Pages 355–362

CHOY, W.K., CHU, W., 2001, The modeling of trichloroethene photodegradation in Brij- 35 surfactant by two-stage reaction, *Chemosphere*, 44, 211-215

DANDAN, Lu, QILIN, Cao, XIUJU, Cao, FANG, Luo, July 2009, Removal of Pb(II) using the modified lawny grass: Mechanism, kinetics, equilibrium and thermodynamic studies, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 166, 15, 239–247

DOUŠOVÁ, Barbora, FUITOVÁ, Lucie, GRYGAR, Tomáš, MACHOVIČ, Vladimír, KOLOUŠEK, David, HERZOGOVÁ, Lenka, LHOTKA, Miloslav, 15 June 2009, Modified aluminosilicates as low-cost sorbents of As(III) from anoxic groundwater, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 165, Issues 1–3, 134–140

GILES, C.H., MACEWAN, T.H., NAKHWA, S.N., SMITH, D., 1960, Studies in Adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas solids, *Journal of Chemical Society (30)*, 3973–3993

GONZALES- PRADAS E., VILLAFRANCA- SANCHEZ M., GALLEGOCAMPOA., URENA- AMATE D., FERNANDEZ-PEREZ M., 1999, Removal of linuron from water by natural and activated bentonite, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 74, 49- 54

GUOA, Xuejun (Jack), KWON TAK, Jin, JOHNSON, Richard L., 15 July 2009, Ammonia removal from air stream and biogas by a H₂SO₄ impregnated adsorbent

originating from waste wood-shavings and biosolids, *Journal of Hazardous Materials*, 166, Pages 372-376

KNEPPER, T.P., BERNA, J.L., 2003, *Surfactants: properties, production and environmental aspects*, *Wilson&Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry volume XL Analysis and Fate of Surfactants In The Aquatic Environment*, Elsevier, Amsterdam-Heidelberg- Boston- London- New York- Oxford- Paris

KUMBHAKAR, M., GOEL, T., MUKHERJEE, T., PAL, H., 2004, *Role of Micellar Size and Hydration on Solvation Dynamics: A Temperature Dependent Study in Triton-X-100 and Brij-35 Micelles*, *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 19246-19254

LEE, S.M., DAVIS, A.P., 2001, Removal of Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by seafood processing waste sludge, *Water Res.*, 35, 534-540

LUA, AIK CHONG, JIA, QIPENG, 2009, Adsorption of phenol by oil-palm- shell activated carbons in a fixed bed, *Chemical Engineering Journal*, 150, 455- 461

MOHAMED MANA, MOHAND-SAID OUALI, L.C. DE MENORVAL, 1 March 2007, Removal of basic dyes from aqueous solutions with a treated spent bleaching earth, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 307, Issue 1, Pages 9–16

MOHAMED MANA, MOHAND-SAID OUALI, MARC LINDHEIMER, LOUIS CHARLES DE MENORVAL, 30 November 2008, *Removal of lead from aqueous solutions with a treated spent bleaching earth*, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 159, Issues 2-3, , Pages 358-364

MAHRAMANLIOGLU M, Feb 2008, Adsorption of beta-picoline on the adsorbents produced from spent bleaching earth, *Asian Journal of Chemistry*, Volume: 20 Issue: 2 Pages: 1444–1450

MAHRAMANLIOGLU M, GUCLU K, Sep 2004, Equilibrium, kinetic and mass transfer studies and column operations for the removal of arsenic(III) from aqueous

solutions using acid treated spent bleaching earth, *Environmental Technology*, Volume: 25 Issue: 9 Pages: 1067–1076

MAHRAMANLIOGLU M, KIZILCIKLI, BICER IO, et al, 2000, Removal of 2,4-D from aqueous solution by the adsorbents from spent bleaching earth, *Journal of Environmental Science and Health - Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, Volume: 35 Issue: 2 Pages: 187–200

MAHRAMANLIOGLU M, KIZILCIKLI, BICER IO, et al, 2003, Removal of MCPA from aqueous solutions by acid-activated spent bleaching earth, *Journal of Environmental Science and Health - Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, Volume: 38 Issue: 6 Pages: 813–827

MAHRAMANLIOGLU M, KIZILCIKLI, BICER IO, 28 May 2002, Adsorption of fluoride from aqueous solution by acid treated spent bleaching earth, *Journal of Fluorine Chemistry*, Volume: 115 Issue: 1 Pages: 41–47

MÉNDEZ, A., BARRIGA, S., FIDALGO, J.M., GASCÓ, G., 15 June 2009, Adsorbent materials from paper industry waste materials and their use in Cu(II) removal from water, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 165, Issues 1-3, Pages 736-743

MORIWAKI, Hiroshi, KITAJIMA, Shiori, KURASHIMA, Masahiro, HAGIWARA, Ayaka, HARAGUCHI, Kazuma, SHIRAI, Koji, KANEKATSU, Rensuke, KIGUCHI, Kenji, 15 June 2009, Utilization of silkworm cocoon waste as a sorbent for the removal of oil from water, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 165, Issues 1–3, Pages 266–270

NAMASIVAYAM, C., YAMUNA, R.T., 1995, Adsorption of chromium (VI) by a low-cost adsorbent: biogas residual slurry, *Chemosphere*, 30, 561–578.

PARIA, S., KHILAR, K.C., 2004, A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface, *Advances in colloid and interface science*, 110, 75-95

QIAO, Shizhang, HU, Qihong, HAGHSERESHT, Fouad, HU, Xijun, LU, Gao Qing (Max), 2 June 2009, An investigation on the adsorption of acid dyes on bentonite based composite adsorbent, *Separation and Purification Technology*, Volume 67, Issue 2, , Pages 218-225

QIU, Muqing, QIAN, Chen, XU, Jun, WU, Jianmin, WANG, Genxuan, July 2009, Studies on the adsorption of dyes into clinoptilolite, *Desalination*, Volume 243, Issues 1-3, Pages 286-292

RAHMAN, M. Safiur, ISLAM, M. Rafiqul, 1 July 2009, Effects of pH on isotherms modeling for Cu(II) ions adsorption using maple wood sawdust, *Chemical Engineering Journal*, Volume 149, Issues 1–3, , Pages 273–280

SIMOES, M., PEREIRA, M.O., VIERIRA, M.J., 2005, Action of a cationic surfactant on the activity and removal bacterial biofilms formed under different flow regimes, *Water research*, 39, 478-486

SISLEY, J.P., WOOD, P.J., 1964, *Encyclopedia of Surface – Active Agents Volume I-II*, Chemical Publishing Company Inc., NY

SUI, Z.M., CHEN, X., WANG, L.Y., XU, L.M., ZHUANG, W.C., YANG, C.J., 2006, Capping effect of CTAB on positively charged Ag nanoparticles, *Physica E-33*, 308-314

TAN, W.T., QUI, S.T., LEE, C.K., 1993, Removal of chromium(VI) from solution by coconut husk and palm pressed fibres, *Environ. Technol.*, 14, 277- 282

WASEWAR Kailas L., ATIF Mohammad, PRASAD B., MISHRA I.M., August 2009, Batch adsorption of zinc on tea factory waste, *Desalination*, 244, 1-3, 66-71

WEN-TIEN TSAI, CHI-WEI LAI, 30 June 2006, Adsorption of herbicide paraquat by clay mineral regenerated from spent bleaching earth, *Journal of Hazardous Materials*,

Volume 134, Issues 1–3, Pages 144–148

W.T. TSAI, Y.M. CHANG, C.W. LAI, C.C. LO, 15 September 2005, Adsorption of ethyl violet dye in aqueous solution by regenerated spent bleaching earth, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 289, Issue 2, Pages 333–338

WUI, S., CHENG, D., 2004, Synthesis of high-concentration Cu nanoparticles in aqueous CTAB solutions, *Journal of Colloids and Interface Science*, 273: 165–169

YANG, Xiaoyi, JIANG, Zhenpeng, July 2009, Kinetic studies of overlapping pyrolysis reactions in industrial waste activated sludge, *Bioresource Technology*, Volume 100, Issue 14, Pages 3663–3668

YOSHIKAWA, M.T., KATAOKA, T., 1994, Parallel transport of BSA by surface and pore diffusion in strongly basic chitosan, *A. I. Ch. E. J.*, 40, 2034–2044

ZHENG, Z., OBBARD, J., 2002, Short communication Evaluation of an elevated non-ionic surfactant critical micelle concentration in a soil/aqueous system, *Water Research* 36, 2667–2672

ÖZGEÇMİŞ

13 Ağustos 1984 tarihinde İstanbul'da doğdum. İlk öğrenimimi Ataköy Muhittin Üstündağ İlköğretim Okulu; orta öğrenimimi Bahçelievler Anadolu Lisesi'nde gördüm. 2002 yılında Bahçelievler Anadolu Lisesi'nden mezun oldum. İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü'ndeki lisans eğitimimi 2007 yılında tamamladım ve aynı yıl İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya A.B.D. Fiziksel Kimya Programı'nda yüksek lisans eğitimime başladım.