

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇAPRAZ BAĞLI POLİVİNİLPIROLİDON NANOKOMPOZİTLERİNİN
HAZIRLANMASI VE ADSORPSİYON KİNETİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Gökçen EŞİYOK**

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimya

HAZİRAN 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇAPRAZ BAĞLI POLİVİNİLPIROLİDON NANOKOMPOZİTLERİNİN
HAZIRLANMASI VE ADSORPSİYON KİNETİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Gökçen EŞİYOK
(509081214)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 6 Mayıs 2011
Tezin Savunulduğu Tarih : 7 Haziran 2011**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Nurseli UYANIK (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Güleren DÖNER (İTÜ)
Doç.Dr. Ayfer SARAÇ (YTÜ)**

HAZİRAN 2011

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca yardım ve ilgisini esirgemeyen, her konuda yardımcı olan değerli hocam Sayın Prof.Dr. Nurseli UYANIK'a vermiş olduğu emekler için teşekkür ederim.

Yüksek lisansım süresince TÜBİTAK 107M126 nolu bilimsel araştırma projesinde bursiyer öğrenci olarak çalışmama izin veren, her konuda beni destekleyen, kendilerinden çok şey öğrendiğim hocalarım Sayın Prof.Dr. Emel ÖNDER KARAOĞLU'na ve Sayın Doç.Dr. Nihal SARIER'e teşekkürü borç bilirim.

Sayın Doç.Dr. Nihal SARIER hocama ve TC İstanbul Kültür Üniversitesi'ne yüksek lisans çalışmalarımın önemli kısmını laboratuvarlarında gerçekleştirmeme ve imkanlarından faydalanmama izin verdikleri için teşekkür ederim.

Sayın Yrd.Doç.Dr. Ömer UYANIK hocama yüksek lisans çalışmama verdiği destek için teşekkür ederim.

Mesai arkadaşım Refik ARAT'a işimi kolaylaştırma çabaları ve verdiği destek için teşekkür ederim.

Son olarak da, hayatım boyunca her zaman bana destek olan, her kararımı saygıyla karşılayan sevgili anne babam Sevim-Ali EŞİYOK'a, kardeşim Gönenç EŞİYOK'a, Müzeyyen ONUK'a ve nişanlım Burak UKUŞER'e verdikleri destekler ve yardımlar için teşekkür ederim.

Mayıs 2011

Gökçen EŞİYOK

Kimyager

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
KISALTMALAR.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
SEMBOL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	2
2. TEORİK BÖLÜM.....	5
2.1. Kil Mineralleri.....	5
2.1.1. Kil minerallerinin tanımı	5
2.1.2. Kil minerallerinin kristal yapısı.....	5
2.1.3. Kil minerallerinin sınıflandırılması.....	6
2.1.4. Kil minerallerinin karakteristik özellikleri.....	8
2.1.4.1. Yüzey	8
2.1.4.2. Yük.....	8
2.1.4.3. Şişme	8
2.1.4.4. Katyon değiştirme kapasitesi	9
2.1.5. Montmorillonit (MMT).....	10
2.1.5.1. Montmorillonitin tanımı, tarihçesi ve kullanım alanları	10
2.1.5.2. Montmorillonitin kristal yapısı	10
2.1.5.3. Montmorillonitlerin karakteristik özellikleri.....	12
2.1.6. Kil modifikasyonu ve katyonik yüzey aktif maddeler	13
2.2. Polivinilpirolidon (PVP)	14
2.2.1. Homopolivinilpirolidon (Povidon).....	14
2.2.2. Vinilpirolidon – vinil asetat kopolimeri (Kopovidon)	19
2.2.3. Çapraz bağlı polivinilpirolidon (Crospovidon - PVPP).....	19
2.2.3.1. Crospovidon’un genel özellikleri	19
2.2.3.2. Crospovidon’un kalitatif ve kantitatif analiz yöntemleri	22
2.3. Tekstil Endüstrisinin Genel Özellikleri.....	23
2.3.1. Tekstil endüstrisinin tanımı ve kapsamı.....	23
2.3.2. Tekstil endüstrisi boyar maddelerinin tanımlanması	24
2.3.3. Tekstil endüstrisinde atık su karakterizasyonu.....	25
2.3.4. Tekstil endüstrisinde boyama işleminden kaynaklanan renk sorunu	25
2.3.5. Tekstil endüstrisi atık suları için renk giderme yöntemleri.....	25
2.4. Adsorpsiyon	26
2.4.1. Adsorpsiyon ve özellikleri	26
2.4.2. Adsorpsiyon türleri.....	27

2.4.2.1. Fiziksel adsorpsiyon	27
2.4.2.2. Kimyasal adsorpsiyon	27
2.4.2.3. Değişim (elektrostatik) adsorpsiyon.....	28
2.4.3. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler	28
2.4.3.1. Adsorbanın özellikleri	28
2.4.3.2. Adsorblananın özellikleri	29
2.4.3.3. pH.....	29
2.4.3.4. Sıcaklık.....	30
2.4.3.5. Yarışan iyonların varlığı.....	30
2.4.3.6. Temas süresi.....	30
2.4.4. Çözültiden adsorpsiyon	30
2.4.5. Adsorpsiyon izotermi	31
2.4.5.1. Langmuir denklemi	31
2.4.5.2. Freundlich denklemi.....	32
2.4.5.3. İzoterm verilerinin kullanılması	33
2.4.6. Adsorpsiyon kinetiği	33
2.4.7. Adsorpsiyon termodinamiği	34
2.5. Polimer Kompozitlerde Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları.....	35
3. DENEYSEL BÖLÜM	41
3.1. Kullanılan Kimyasallar.....	41
3.1.1. Sodyum montmorillonit (Na MMT).....	41
3.1.2. Oktadesil amin (ODA)	41
3.1.3. N-vinilpirolidon.....	41
3.1.4. Divinil benzen (DVB)	42
3.1.5. Azobisisobütironitril (AIBN).....	42
3.1.6. Etil alkol (C ₂ H ₅ OH).....	42
3.1.7. Metilen mavisi.....	43
3.1.8. Hidroklorik asit (HCl)	43
3.1.9. Sodyum hidroksit (NaOH)	43
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	43
3.2.1. Magnetik karıştırıcılı ısıtıcı	43
3.2.2. Sepetli ısıtıcı	43
3.2.3. Sepetli magnetik ısıtıcılı karıştırıcı.....	44
3.2.4. Mekanik karıştırıcı	44
3.2.5. Santrifüj.....	44
3.2.6. pH metre	44
3.2.7. Vakum pompası.....	44
3.2.8. Etüv	44
3.2.9. Mekanik öğütücü	44
3.2.10. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR).....	45
3.2.11. Ultraviyole/görünür bölge spektroskopisi (UV/GB)	45
3.2.12. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC).....	45
3.2.13. Termal gravimetrik analiz (TGA).....	45
3.3. DeneySEL Yöntem	45
3.3.1. Organomontmorillonitlerin hazırlanması	45
3.3.2. Çapraz bağlı polivinilpirolidon nanokompozitlerinin hazırlanması.....	46
3.3.3. Örneklerin karakterizasyonu	46
3.3.3.1. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR)	46
3.3.3.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	47
3.3.3.3. Termal gravimetrik analiz (TGA)	47

3.3.3.4. Ultraviyole/görünür bölge analizi (UV/GB)	47
3.3.3.5. Adsorpsiyon deneyleri	48
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	49
4.1. PVPP Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu	50
4.1.1. FTIR analiz sonuçları	50
4.1.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre analiz sonuçları	51
4.1.3. Termal gravimetrik analiz sonuçları	52
4.2. Adsorpsiyon Deneyleri.....	53
4.2.1. Adsorpsiyon kapasitesinin incelenmesi	53
4.2.1.1. Sabit sıcaklık, sabit boyar madde konsantrasyonu ve sabit adsorban miktarı için farklı örneklerin karşılaştırılması.....	53
4.2.1.2. Sabit sıcaklık ve sabit boyar madde konsantrasyonunda adsorban miktarı değişiminin adsorpsiyon kapasitesine etkisi.....	55
4.2.1.3. Sabit sıcaklık ve sabit adsorban miktarında başlangıç boyar madde konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi	56
4.2.1.4. Sabit boyar madde konsantrasyonu ve sabit adsorban miktarında sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesine etkisi	56
4.2.2. Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları.....	57
4.2.2.1. Sabit sıcaklık, sabit boyar madde konsantrasyonu ve sabit adsorban miktarı için farklı örneklere yalancı ikinci dereceden hız denkleminin uygulanması	57
4.2.2.2. Sabit sıcaklık ve sabit boyar madde konsantrasyonunda adsorban miktarı değişiminin yalancı ikinci dereceden hız denklemine uygulanması	60
4.2.2.3. Sabit sıcaklık ve sabit adsorban miktarında başlangıç boyar madde konsantrasyonunun yalancı ikinci dereceden hız denklemine uygulanması	61
4.2.2.4. Sabit boyar madde konsantrasyonu ve sabit adsorban miktarında farklı sıcaklıkların yalancı ikinci dereceden hız denklemine uygulanması	62
4.2.3. Adsorpsiyon termodinamiği çalışmaları	63
4.2.4. Adsorpsiyon izotermi çalışmaları.....	64
KAYNAKLAR	67
EKLER.....	71
ÖZGEÇMİŞ.....	81

KISALTMALAR

PVP	: Polivinilpirolidon
PVPP	: Polivinilpolipirolidon
PVPPNK	: Polivinilpolipirolidon Nanokompozit
DVB	: Divinil Benzen
AIBN	: Azobisizobütironitril
Na MMT	: Sodyum Montmorillonit
OK	: Organokil
ODA	: Oktadesil Amin
KDK	: Katyon Değişirme Kapasitesi
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 4.1 : Ham kil, organokil ve oktadesil amin numunelerinin bağ türlerine göre FTIR analiz sonuçları.....	50
Çizelge 4.2 : PVP, PVPP ve PVPPNK numunelerinin bağ türlerine göre FTIR analiz sonuçları.....	51
Çizelge 4.3 : PVPP ve PVPPNK numunelerinin DSC analiz sonuçları.....	52
Çizelge 4.4 : PVPP ve PVPPNK numunelerinin TGA analiz sonuçları.....	52
Çizelge 4.5 : KDK 92,6 metilen mavisi adsorpsiyonunun kinetik parametreleri (Başlangıç boyar madde derişimi 40 mg/L, pH=5,40, örnek kütlesi= 0,05 g, T= 30 ⁰ C).....	58
Çizelge 4.6 : KDK 145 metilen mavisi adsorpsiyonunun kinetik parametreleri (Başlangıç boyar madde derişimi 40 mg/L, pH=5,40, örnek kütlesi=0,05 g, T= 30 ⁰ C).....	59
Çizelge 4.7 : PVPP-OK/10 (92,6) örneğinin farklı kütleleri üzerine adsorplanan metilen mavisinin kinetik parametre sonuçları.....	60
Çizelge 4.8 : PVPP-OK/10 (92,6) örneği üzerine yapılan farklı konsantrasyonlardaki metilen mavisi çözeltilerinin adsorpsiyonlarının kinetik parametre sonuçları.....	61
Çizelge 4.9: PVPP-OK/10 (92,6) örneği üzerine yapılan farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonların kinetik parametre sonuçları.....	62
Çizelge 4.10 : PVPP-OK/10 (92,6) üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri.....	63
Çizelge 4.11 : PVPP-OK/10 (92,6) üzerine metilen mavisinin adsorpsiyonu için elde edilen izoterm sabitleri.....	65

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil	2.1	: (a) Tetrahedral hücre (b) Tetrahedronların oluşturduğu tetrahedral tabaka	6
Şekil	2.2	: (a) Oktahedral hücre (b) Oktahedronların oluşturduğu oktahedral tabaka	6
Şekil	2.3	: Montmorillonitin kristal yapısı.....	11
Şekil	2.4	: N-vinilpirolidon sentezi.....	15
Şekil	2.5	: Polivinilpirolidon'un su ortamında sentez reaksiyonu.....	15
Şekil	2.6	: Polivinilpirolidon'un izopropil alkol ortamında sentezi.....	16
Şekil	2.7	: Homopolivinilpirolidon'un kimyasal yapısı.....	16
Şekil	2.8	: Povidon'un püskürtme yöntemiyle kurutulmuş görüntüsü.....	17
Şekil	2.9	: Povidon'un silindirlerden geçirilerek kurutulduktan sonraki görüntüsü.....	17
Şekil	2.10	: Povidon'un 25°C ve 7 gün sonundaki nem absorpsiyonu.....	18
Şekil	2.11	: Povidon – İyot Kompleksi.....	18
Şekil	2.12	: Vinilpirolidon – vinil asetat kopolimerinin (n+1) : m = 6 : 4 serbest radikal polimerizasyonu.....	19
Şekil	2.13	: Crospovidon'un sentez yöntemleri.....	20
Şekil	2.14	: Crospovidon'un 25°C ve 7 gün sonundaki su absorpsiyonu.....	21
Şekil	2.15	: pH'ın resorcinol ve crospovidon arasındaki kompleks etkisi.....	22
Şekil	3.1	: Oktadesil amonyum klorür yapısı.....	41
Şekil	3.2	: N-vinilpirolidon yapısı.....	42
Şekil	3.3	: m-divinilbenzen ve p-divinilbenzen.....	42
Şekil	3.4	: Azobisisobütironitril yapısı.....	42
Şekil	3.5	: Metilen mavisinin moleküler yapısı.....	43
Şekil	4.1	: MMT ve OK (92,6) örnekleri üzerine adsorplanan metilen mavisinin zamanla değişimi (Başlangıç boyar madde derişimi=40 mg/L, pH=5,40, örnek kütlesi=0,05 g, T=30°C).....	53
Şekil	4.2	: MMT ve OK (145) örnekleri üzerine adsorplanan metilen mavisinin zamanla değişimi (Başlangıç boyar madde derişimi=40 mg/L, pH=5,40, örnek kütlesi=0,05 g, T=30°C).....	54
Şekil	4.3	: PVPP, PVPP-OK/5 (92,6) ve PVPP-OK/10 (92,6) örnekleri üzerine adsorplanan metilen mavisinin zamanla değişimi (Başlangıç boyar madde derişimi= 40 mg/L, pH=5,40,örnek kütlesi=0,05 g, T=30°C).....	54

Şekil 4.4 :	PVPP, PVPP-OK/5 (145) ve PVPP-OK/10 (145) örnekleri üzerine adsorplanan metilen mavisinin zamanla değişimi (Başlangıç boyar madde derişimi= 40mg/L, pH=5,40, örnek kütlesi=0,05 g, T=30 ⁰ C).....	55
Şekil 4.5 :	PVPP-OK/10 (92,6) örneğinin farklı kütleleri üzerine adsorplanan metilen mavisinin zamanla değişimi (Başlangıç boyar madde derişimi= 40mg/L, pH=5,40, Sıcaklık= 30 ⁰ C)...	55
Şekil 4.6 :	Farklı metilen mavisi konsantrasyonlarında PVPP-OK/10 (92,6) örneği üzerine adsorplanan metilen mavisinin zamanla değişimi (Sıcaklık= 30 ⁰ C, pH=5,40, örnek kütlesi=0,05 g).....	56
Şekil 4.7 :	PVPP-OK/10 (92,6) örneği üzerine farklı sıcaklıklarda adsorplanan metilen mavisinin zamanla değişimi (Başlangıç boyar madde derişimi= 40mg/L, pH=5,40, örnek kütlesi=0,05 g).....	57
Şekil 4.8 :	KDK 92,6 metilen mavisi adsorpsiyonu sonuçlarının yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği (Başlangıç boyar madde derişimi 40 mg/L, pH=5,40, örnek kütlesi= 0,05 g, T= 30 ⁰ C).....	58
Şekil 4.9 :	KDK 145 metilen mavisi adsorpsiyonu sonuçlarının yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği (Başlangıç boyar madde derişimi 40 mg/L, pH=5,40, örnek kütlesi= 0,05 g, T= 30 ⁰ C).....	59
Şekil 4.10 :	PVPP-OK/10 (92,6) örneğinin farklı kütleleri üzerine adsorplanan metilen mavisinin yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği (Başlangıç boyar madde derişimi= 40mg/L, pH=5,40, Sıcaklık= 30 ⁰ C).....	60
Şekil 4.11 :	Farklı metilen mavisi konsantrasyonlarında PVPP-OK/10 (92,6) örneğinin yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği (Sıcaklık= 300C, pH=5,40, örnek kütlesi=0,05 g).....	61
Şekil 4.12 :	PVPP-OK/10 (92,6) örneği üzerine farklı sıcaklıklarda adsorplanan metilen mavisinin yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği (Başlangıç boyar madde derişimi= 40mg/L, pH=5,40, örnek kütlesi=0,05 g).....	62
Şekil 4.13 :	PVPP-OK/10 (92,6) örneği için Van't Hoff Doğrusu.....	63
Şekil 4.14 :	30 ⁰ C'de PVPP-OK/10 (92,6) üzerine metilen mavisi adsorpsiyon sonuçlarından elde edilen Freundlich eğrisi.....	64
Şekil 4.15 :	30 ⁰ C'de PVPP-OK/10 (92,6) üzerine metilen mavisi adsorpsiyon sonuçlarından elde edilen Langmuir eğrisi.....	65

SEMBOL LİSTESİ

λ_{maks}	: Maksimum Absorpsiyon Yapan Dalga Boyu
ΔH^0	: Adsorpsiyon Serbest Entalpi Değişimi
ΔS^0	: Adsorpsiyon Serbest Entropi Değişimi
ΔG^0	: Adsorpsiyon Serbest Enerji Değişimi
T	: Mutlak Sıcaklık
K	: Kelvin
t	: Zaman (dak)
g	: Gram
q_e	: Dengede Birim Adsorban Üzerine Adsorplanan Madde Miktarı (mg/g)
q_t	: Herhangi bir t Anında Birim Adsorban Kütlesi Başına Adsorplanan Madde Miktarı (mg/g)
m	: Adsorban Miktarı (g)
x	: Adsorplanan Madde Miktarı (mg)
C_e	: Adsorpsiyon Sonrası Çözeltide Kalan Adsorplanan Derişimi (mg/L)
C_A	: Adsorplanan Molekülün Denge Derişimi (mg/L)
C_S	: Adsorplananın Çözeltideki Doygunluk Derişimi (mg/L)
K_F	: Adsorpsiyon Kapasitesini İfade Eden Freundlich Sabiti (L/g)
n	: Adsorpsiyon Yoğunluğunu İfade Eden Freundlich Sabiti
b	: Adsorplananın Kapasitesine Bağlı Langmuir Sabiti (L/mg)
q_{max}	: Birim Adsorban Kütlesi Başına Adsorplanan Maksimum Madde Miktarı (mg/g)
b	: Adsorpsiyon Enerjisi ile İlgili İzoterm Sabiti
k_1	: Lagergren Adsorpsiyon Hız Sabiti (dak ⁻¹)
k	: İkinci Dereceden Adsorpsiyon Hız Sabiti (g/(mg.dak))
k_2	: Yalancı İkinci Dereceden Adsorpsiyon Hız Sabiti (g/mg.dak)
K_C	: Adsorpsiyon Denge Sabiti
R	: Gaz Sabiti

ÇAPRAZ BAĞLI POLİVİNİLPIROLİDON NANOKOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE ADSORPSİYON KİNETİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada 92,6 ve 145 meşdeğer/100 g kasyon değiştirme kapasiteli (KDK), iki çeşit Na montmorillonit (MMT) kullanılmıştır: MMT (92,6) ve MMT (145). Bu killer oktaedrilik amonyum klorür ile organokil (OK) haline getirilmiştir: OK (92,6) ve OK (145).

Bu organokiller kullanılarak çapraz bağlı polivinil pirolidon (PVPP) nanokompozitleri (NK) hazırlanmıştır. Örneklerde OK yüzdesi % 5 ve % 10 olarak alınmıştır. Örneklerin tanımlamaları OK yüzdesi ile KDK değerini ifade edecek şekilde yapılmıştır (Örneğin % 5 OK içeren 145 KDK'lı PVPPNK örneği için "PVPP-OK/5 (145)").

Nanokompozitlerin adsorpsiyon deneylerindeki farklarını belirlemek için referans olarak aynı yöntem OK kullanılmadan uygulanarak çapraz bağlı kilsiz PVPP örneği de sentezlenmiştir.

Hazırlanan örneklerin FTIR, DSC ve TGA karakterizasyonları yapılarak sentezlenen örneklerin yapısal tanımlamaları yapılmıştır.

Bu örneklerin her birinden 0,05 g alınarak 40 mg/L konsantrasyondaki metilen mavisi boyar maddesi çözeltisinden adsorpsiyon deneyleri 30 °C'de yapılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesinin (q_t) zamanla değişimi verileri q_t -t grafikleri ile gösterilmiştir.

Killer, organokiller, PVPP ve PVPPNK örneklerinin ne kadar metilen mavisi adsorpladığı bulunduktan sonra adsorpsiyon hızının hız denklemlerine uygulanabilirliği araştırılmış ve yalancı ikinci derece hız denklemine uyduğu belirlenmiştir.

PVPP-OK/10 (92,6) örneğinden 0,01, 0,03 ve 0,05 g miktarlarda alınıp 40 mg/L konsantrasyondaki metilen mavisi çözeltisinden 30 °C'de adsorpsiyon yapılarak adsorban miktarının adsorpsiyon kapasitesine etkisi araştırılmış ve adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı bulunmuştur.

PVPP-OK/10 (92,6) örneğinin 0,05 gramı 40 mg/L konsantrasyondaki metilen mavisi çözeltisinde kullanılarak farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda yapılan deney sonuçlarından termodinamik hesaplamalar ile aktivasyon enerjisi, adsorpsiyon denge sabiti, adsorpsiyon Gibbs serbest enerjisi, adsorpsiyon entalpisi, adsorpsiyon entropisi hesaplanmıştır. Bu hesaplamalardan adsorpsiyon tipinin fiziksel adsorpsiyon olduğu, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmediği ve adsorpsiyonun endotermik olduğu bulunmuştur.

0,05 g PVPP-OK/10 (92,6) örneğinin 40, 80, 120 mg/L konsantrasyondaki metilen mavisi çözeltisinden adsorpsiyonu deneyleri 30 °C’de yapılarak sonuçlar Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermine uygulanmış ve sonuçların beklendiği gibi heterojen yüzeylere uygulanan Freundlich izotermine daha iyi uyduğu görülmüştür.

PREPARATION OF CROSSLINKED POLYVINYLPYRROLIDONE NANOCOMPOSITES AND INVESTIGATION OF THEIR ADSORPTION KINETICS

SUMMARY

In this study, two types of Na monmorillonite (MMT) with cation exchange capacity (CEC) values of 92.6 and 145 meq/100 g were used: MMT (92.6) and MMT (145). The mentioned clays are modified into organoclay (OC) with octadecyl ammonium chloride,

The mentioned organoclays were used to prepare crosslinked polyvinyl pyrrolidone (PVPP) nanocomposites (NC). The OC percentages were taken as 5% and 10% for these samples. The samples were defined including the OC percentage and the differences of CEC value (i.e., the PVPPNC which had 145 meq/100 g CEC value with 5% OC is defined as “PVPP-OC/5 (145)”).

The sample of crosslinked PVPP without organoclay was also synthesized by using the same method to specify the differences on the adsorption experiments of nanocomposites.

The synthesized samples were structurally defined by performing the FTIR, DSC and TGA characterizations.

The adsorption experiments of these samples which were taken 0.05 g were carried out on methylene blue dye solution with 40 mg/L concentration at 30 °C. Changes of adsorption capacities (q_t) with time data were plotted on q_t -t graphs.

After determining the adsorption capacities of the clays, organoclays, PVPP, and PVPPNC on methylene blue dye, the applicability of adsorption data on the rate equations was investigated and it was found that pseudo second order rate equations were fitted to the data. The effects of amount of adsorbent on adsorption capacity were investigated for PVPP-OC/10 (92.6) sample with 0.01, 0.03 and 0.05 g amounts on methylene blue solution of 40 mg/L by performing adsorption at 30 °C. The results of this experiments showed that the adsorption capacity decreased by increasing the amount of adsorbent.

The adsorption experiments at various temperatures are performed by using 0.05 g of the sample PVPP-OC/10 (92.6) on methylene blue solution with 40 mg/L concentration. The data taken from the experiments at 30, 40 and 50 °C temperatures, the activation energy, adsorption equilibrium constants, Gibbs adsorption energies, adsorption enthalpy, and adsorption entropies were calculated by thermodynamic calculations. From these calculations it was found the type of adsorption (physical adsorption), the spontaneity of adsorption (nonspontaneous), and the type of heat of adsorption (endothermic).

The adsorption experiments of the sample PVPP-OC/10 (92.6) with 0.05 g amount on methylene blue solution at 40, 80, 120 mg/L concentrations were performed at 30 °C and the results were applied on the Freundlich and Langmuir isotherms. These data fitted to Freundlich isotherm which gave the best results on heterogeneous surface, as expected.

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Dünya nüfusu ve bununla paralel olarak ülkemizin nüfusu da hızla artmaktadır. Nüfus artışı ile beraber sanayileşme hızının da artması, kullanılan doğal kaynakların azalmasına neden olmaktadır. Kuşkusuz doğal kaynaklardan insan yaşamı için en önemli olanı sudur. Üç tarafı denizlerle çevrili ve pek çok su kaynağına sahip olan ülkemizde bile, ileride su sıkıntısı yaşanacağına dair endişeler duyulmaktadır.

Evsel, endüstriyel, tarımsal ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş, özellikleri kısmen ya da tamamen değişmiş sular “atık su” olarak adlandırılmaktadır. Atık sulara kaybettikleri fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik özelliklerin bir kısmını ya da tamamını geri kazandırabilmek veya boşaldıkları ortamın doğal özelliklerini değiştirmeyecek hale getirmek için yapılan işlemlere “atık su arıtma” denir. Ülkemizde önemli endüstri dallarından biri olan Tekstil Endüstrisi, su kullanımının fazla olması ve buna bağlı olarak atık su miktarının fazla olduğu sanayi dalıdır. Tekstil endüstrisi çok çeşitli üretim proseslerine sahip olduğundan çıkış sularında yüksek konsantrasyonlarda organik ve inorganik kimyasalları, çözünmüş boyar maddeleri içerdiğinden, toplam organik karbon ve renk değerleri oldukça yüksektir. Aşırı miktarda renk ve toksisite özelliği gösteren bu maddeler uygun metodlarla arıtılmadığı takdirde deşarjı ciddi çevresel problemlere neden olmaktadır [1, 2]. Boyama, diğer tekstil prosesleri olan hazırlama, yıkama ve aprelemeye nazaran oldukça fazla miktarda su ve kimyasal madde tüketen bir prosestir. Boyama işleminden gelen atık suların içerisinde önemli miktarda boya banyosunun kalıntıları ve fikse olmamış boyar maddeler bulunmaktadır. Tekstil atık suları ile birlikte içerisinde bulunan boyar maddeler de çeşitli şekillerde çevreye salınmaktadır. Bu boyar maddeler tabiatta biyolojik olarak parçalanamadığından canlılar üzerinde potansiyel zehir etkisi oluşturmakta, suların estetik görünümünü bozmakta ve suyun ışık geçirgenliğinin azalmasına neden olmaktadır. Bunun için atık suların fabrika çıkışlarında çevreye salınmadan önce boyar maddelerden uygun yöntemlerle arıtılması gerekmektedir. Bu yöntemler genellikle biyolojik, kimyasal ve fiziksel olmak üzere üç sınıfa ayrılmaktadır [3, 4].

Biyolojik yöntemler büyük alanlara ihtiyaç duyması, bazı kimyasalların toksitelerine karşı duyarlı olmaları, operasyon tasarımında daha az esnekliğe sahip olmaları ve renk gideriminde fiziksel yöntemler kadar başarılı olamaması gibi dezavantajlara sahiptir.

Kimyasal yöntemler ise pahalıdır, bu nedenle ticari olarak çekici değildirler ve boyar madde uzaklaştırılmasına rağmen oluşan atıkların birikimi problem oluşturmaktadır.

Fiziksel yöntemler arasında membran-filtrasyon prosesleri ve adsorpsiyon vardır. Membran proseslerinde membranlar sınırlı kullanım ömrüne sahiptir ve periyodik olarak değiştirilmelidirler. Bu nedenle proseslerin maliyetleri artmaktadır.

Adsorpsiyon işlemi ise, toksik maddelerden etkilenmemeleri, tasarım ve işletmede esneklik sağlamaları ve organik maddeleri uzaklaştırmadaki etkinlikleri nedeniyle boyar madde uzaklaştırması için en verimli ve yaygın kullanılan yöntem haline gelmiştir [5-7].

Atık suların arıtılması için adsorpsiyon yönteminin kullanımının artması, farklı özelliklerde adsorban geliştirilmesine yönelik çalışmaları arttırmıştır.

Aktif karbon, kil, organokil, uçucu kül ile adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Son yıllarda ise polimerik malzemelerin adsorban olarak kullanımı ve bunların geliştirilmesi yönünde çeşitli çalışmalar yapılmaktadır.

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmanın amacı; adsorban olarak kullanılmak üzere polimerik nanokompozit yapıların geliştirilmesi ve bu malzemelerin adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenerek atık suların temizlenebilmesinde kullanılması için etkinliklerinin adsorpsiyon kinetiği çalışmaları ile saptanmasıdır.

Bu amaç doğrultusunda; nanokompozit olarak tabakalı silikat yapısındaki iki farklı katyon değiştirme kapasitesine sahip sodyum montmorillonitler (Na MMT) katyonik yüzey aktif madde ile modifiye edilerek organomontmorillonitler hazırlanmıştır.

Taşıyıcı polimer yapı için endüstride yaygın olarak kullanılan polivinilpirolidon (PVP), çapraz bağlı polivinilpolipirrolidon (PVPP) halinde kullanılmıştır. Adsorban PVPP nanokompozitleri (PVPPNK) farklı yüzde oranlarında organokillerin (OK) katılmasıyla “in situ polimerizasyon” yöntemiyle sentezlenmiştir. Başlangıç maddesi olarak iki çeşit ham kil, hazırlanan OK’ler, PVPP ve PVPPNKler standard metotların

uygulanması ile metilen mavisi adsorpsiyonunda kullanılmışlardır. Adsorpsiyon kapasiteleri UV-VIS (Ultraviyole-Visible) spektroskopisi kullanılarak belirlenmiştir.

PVPPNK numune grubundan bir örnek seçilerek adsorpsiyon parametrelerinden olan başlangıç boyar maddesi konsantrasyonunun, adsorban miktarının ve sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesine etkisi incelenmiştir.

Metilen mavisinin PVPPNK üzerine adsorpsiyon kinetiği çalışmaları yapılmış ve deney verilerinden yararlanılarak sonuçların Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermine uygulanabilirliği incelenmiştir.

2. TEORİK BÖLÜM

2.1. Kil Mineralleri

2.1.1. Kil minerallerinin tanımı

Basit formülleri $H_4Al_2Si_2O_9$ ve $HAISi_2O_6$ (MMT) olan killer kayaların su, rüzgar ve sıcaklık etkisiyle parçalanmasından oluşurlar. Gerçek bileşimler bu kadar basit değildir, bu formüller Si/Al oranındaki değişimi, su miktarının değişimini ve genellikle magnezyum, demir, kalsiyum ve alkali metallerin bağl miktarlarını gösterirler. Bileşim ile özellikler arasında doğrudan bir ilişki yoktur. Elementleri benzer oranda olan iki kil; iyon değişim kapasitesi, sorpsiyon ve plastisite yönünden büyük farklılıklar gösterebilir. Yapılan kimyasal analizlerde killerin silika, alümina, su, demir, alkali ve toprak alkali metaller ile kil minerali olmayan quartz, kalsit, illit ve prittine gibi mineraller de içerdiği anlaşılmıştır. Mineral içerikleri ve kimyasal bileşimlerine bağlı olarak killerin rengi beyaz, gri, pembe, mavi, yeşil ve kahverenginin çeşitli tonlarında olabilir [8].

Killer ısıtılınca çok yumuşar ve parçalanmadan şekil değiştirebilir. Bundan dolayı elle veya aletle istenilen şekle sokulabilir. Suyu ve elektriği geçirmezler, yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır [8].

Kil çeşidi ve kalitesinin saptanması ancak X-ışınları difraksiyonu ve diferansiyel termal analiz ile yapılabilir ve yapılan bu çalışmalarla kilin tabakalı yapıda olduğu bulunmuştur.

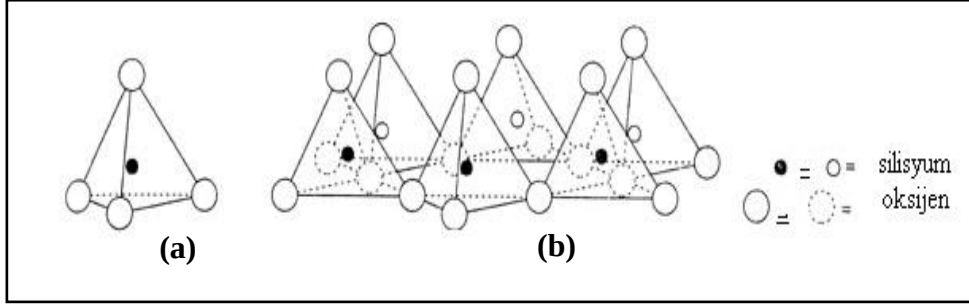
2.1.2. Kil minerallerinin kristal yapısı

Kil mineralleri iki tip atomik diziliş ile oluşmaktadır. Biri düzgün dörtyüzlü (tetrahedral) yapıda diğeri düzgün sekizyüzlü (oktahedral) yapıdadır.

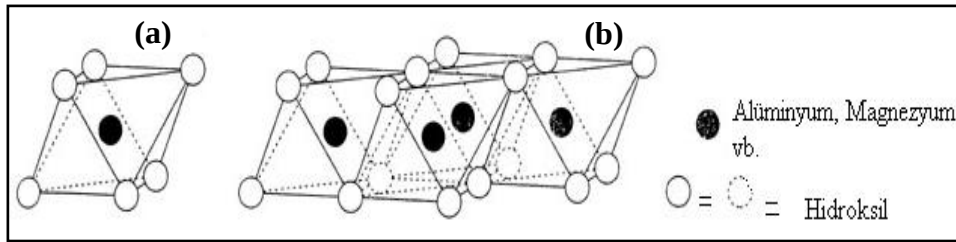
Düzgün dörtyüzlü yapı dört oksijen ve silisyum atomundan oluşmuş, silikat (SiO_4) yapısıdır (Şekil 2.1).

Düzgün sekizyüzlü yapı ise üç oksijen veya hidroksilden oluşan, iki tabaka arasında iyi şekilde paketlenmiş katyon (demir, alüminyum veya magnezyum) atomu

modelidir. Şekil 2.2.a'da bir tane oktahedral hücre (Oktahedron), Şekil 2.2.b'de ise oktahedronların oluşturduğu oktahedral tabaka görülmektedir.



Şekil 2.1 : (a) Tetrahedral hücre (b) Tetrahedronların oluşturduğu tetrahedral tabaka



Şekil 2.2 : (a) Oktahedral hücre (b) Oktahedronların oluşturduğu oktahedral tabaka

Bir ya da iki silikadan oluşan tabakaya birim katman denmektedir. Kil minerallerinin çoğunda birim katmanlar birbirlerine paralel olarak tutunurlar. Kil minerallerinin tabakalı yapıları bu birim katmanların farklı kombinasyonlarla üst üste gelmeleri ile oluşmaktadır. Kil mineralleri bu oluşumlarına göre sınıflandırıldığında, oluşan tabakalar bir tetrahedral, bir oktahedral ise 1:1 tabakalı, iki tetrahedral, bir oktahedral ise 2:1 tabakalı, iki oktahedral, bir tetrahedral ve bir oktahedral ise 2:1:1 tabakalı olarak isimlendirilmektedir [9].

2.1.3. Kil minerallerinin sınıflandırılması

Killerin mineralojik özelliklerine göre sınıflandırılmasında kristal yapıları göz önünde bulundurulmaktadır. Kristal yapı gösteren kil mineralleri genel olarak aşağıdaki gibi sınıflandırılabilirler:

a) 1:1 Tipi kafes yapılı kil mineralleri

Düzgün dörtyüzlü ve düzgün sekizyüzlü tabakadan oluşuyorsa 1:1 tipi kafes yapılı kil mineralleri olarak ya da kaolin grubu kil mineralleri diye de adlandırılırlar. Bu grubun en önemli mineralleri: kaolinit, hallosit, diksit, naksit ve anoksit'tir. Genel formülü $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ şeklindedir. Doğada saf kaolinit yatakları bulunmaz.

Genellikle demir oksit, silisyum oksit, silika türünde mika gibi yabancı maddeler içerirler. Seramiklerde kullanılan boya, kauçuk ve plastiklerde dolgu maddesi olarak ve kağıt endüstrisinde parlak kağıt üretiminde çok büyük kullanım alanı vardır [8, 9].

b) 2:1 Tipi kafes yapılı kil mineralleri

İki düzgün dört yüzlü ve bir düzgün sekizyüzlü tabaka içeriyor ise 2:1 tipi kafes yapılı kil mineralleri olarak adlandırılırlar.

b-1) Genişleyen kafes yapılı killer

Smektit grubu kil mineralleri diye adlandırılırlar. Bu grubun en önemli mineralleri: montmorillonit, biedelit ve nontronittir. Yapılarında magnezyum, kalsiyum, demir, sodyum gibi elementler içerirler ve genel formülü $(Ca,Na,H)(Al,Mg,Fe,Zn)_2(SiAl)_4O_{10}(OH)_2 \cdot xH_2O$ dur. Örneğin, talk $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ iken, MMT $Na_{0,2}Ca_{0,1}Al_2Si_4O_{10}(OH)_2(H_2O)_{10}$ dur. Boya ve kauçuklarda, elektriğe, ısıya ve aside dayanıklı porselenlerde dolgu maddesi olarak diğer materyaller ile kumun kalıplanmasında plastikleştirici olarak kullanılırlar [8, 10].

b-2) Genişlemeyen kafes yapılı killer

Hidrat Mika veya İllit grubu diye de adlandırılmaktadırlar. Kristal ünitelerinde iki silika ve bir alümina tabakası içeren bu grubun en önemli minerali illittir. Smektit grubu killerden farklı olarak potasyum içermektedir. Bu grup su içeren mikroskobik muskovit mineralidir. Genel formülü $(K,H)Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot xH_2O$ dur. Grubun yapısı silikat tabakalı MMT grubuna benzer. Dolgu maddesi olarak ve sondaj çamurunda kullanılırlar [8].

c) 2:1:1 veya 2:2 kafes yapılı kil mineralleri

İki düzgün sekizyüzlü, bir düzgün dörtyüzlü ve bir düzgün sekizyüzlü ise 2:1:1 ; iki düzgün sekizyüzlü, iki düzgün dörtyüzlü ise 2:2 tipi kafes yapılı kil mineralleri olarak adlandırılırlar. Bu tip kil minerallerinin en önemli üyesi klorittir. Klorit grubu killer, ince taneli ve yeşil renklidir ve bol miktarda, magnezyum, demir (II), demir (III) ve alümina içerirler. Klorit grubu mineraller genellikle fillosilikatlar içinde aynı grup olarak bulunabilen ve genellikle killerin bir parçası olarak kabul edilmeyen gruplardır. Bu grubun endüstriyel kullanımları yoktur [10, 11].

d) Lifli yapılı kil mineralleri

Varlıkları son yıllarda ortaya çıkan bu grup kil minerallerinin iki üyesi vardır. Bunlar, paligorskit ve sepiyolittir.

2.1.4. Kil minerallerinin karakteristik özellikleri

Tüm killerde bulunan en temel karakteristik özellikler, adsorbsiyon yetenekleri, yüzey yükleri, değişebilir katyon ya da anyonların varlığı, ısıya karşı davranışları, suda şişebilmeleri, tanecik büyüklükleri ve yüklerin oluşturduğu elektriksel özelliklerdir. Bu özellikler kil çeşitlerine göre farklılıklar gösterir [12].

2.1.4.1. Yüzey

Kil mineralleri tek T-O-T (Tetrahedral-oktahedral-tetrahedral) ya da T-O tabakaları arasında iç ve dış tabaka yüzeylerine sahiptirler. Sadece smektit ve vermikülitler su moleküllerinin içine girebileceği iç yüzeylere sahiptirler ve bu aralıklar 10 Å'dan daha büyük olan değişebilir mesafelerdir. Saf bir smektit için teorik yüzey alanı yaklaşık 800 m²/g dır [12, 13].

2.1.4.2. Yük

Pek çok kil minerali net negatif tabaka yüküne sahiptir. Bu net negatif yük tabakalardaki elementlerin daha düşük değerlikli başka elementlerle yer değiştirmesi sonucunda oluşur. Oktahedral tabakada Al⁺³, Mg⁺² ile, tetrahedral tabakadaki Si⁺⁴, Al⁺³ ile yer değiştirir ve atomlar arasındaki bu yer değiştirme izomorf yer değiştirme olarak adlandırılır. Bu değişim kil mineraline ve kaynağına bağlıdır. Bunun sonucunda da pozitif yük eksikliği ya da diğer bir deyişle negatif yük fazlalığı doğar ve bu negatif yük fazlalığı Na⁺ ve Ca⁺² gibi katyonların tabaka yüzeyine adsorplanması ile karşılanır [8]. Negatif tabaka yükü, montmorillonitte çoğunlukla oktahedral tabakadaki Al⁺³/Fe⁺³'ün Mg⁺²/Fe⁺² ile yer değiştirmesi sonucunda oluşur. Kil mineralinin sadece geniş yüzeyleri değil, kenarları da katyon değiştirebilirler. Tüm kil minerallerinin hidroksil gruplarının çözünmesinden dolayı pH bağımlılıkları vardır. Düşük pH değerlerinde kenarlar pozitif yük taşırlar. pH arttıkça yük azalır. Yüzeylerdeki yük pH'a bağımlı değildir [11, 14].

2.1.4.3. Şişme

Killerin en belirgin özelliği su ya da polar madde adsorpsiyonu ile hacminin değişmesidir. Bu açıdan kil mineralleri şişen (smektit) ve şişmeyen (mika) tip olarak sınıflanır. Doğal şişen kil mineralleri Na⁺, Li⁺ gibi hidratlı katyonlara sahiptirler. Smektitler hava neminin adsorplanmasıyla bile şişer. Şişmeyen kil mineralleri genellikle tabakalar arası katyon olarak hidratlı olmayan K⁺ ve iki değerlikli katyon

içerirler. Kil minerallerinin şişme özellikleri değişebilir katyonların tipine ve sayısına bağlıdır [15].

2.1.4.4. Katyon değiştirme kapasitesi

Kil mineralleri bazı iyonları çekme ve onları tekrar geri verebilme özelliğine sahiptir. Bu olay sırasında iyonlar birbirinin yerini alabilmektedir. Kil minerallerinin değişebilir durumda tuttukları böyle iyonlara “değişebilen iyonlar” denir ve bu iyonlar çoğunlukla katyon olduklarından iyon değişme gücü, katyon değişim kapasitesi olarak adlandırılır ve bunun belli değeri o kil minerallerinin şişme, jel yapma gibi özelliklerinin ne düzeyde olabileceğini gösterir.

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

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

Kil mineralinde bulunan değişebilir katyonların miktarı ve cinsi kilin çoğu özelliğini etkiler. pH, spesifik iletkenlik, geçirgenlik, bağıl nem, gözeneklilik, suda şişme kapasitesi, dispers olabilme derecesi, tanecik dağılımı gibi özellikler kildeki net yük miktarına ve değişebilir katyonların cinsine bağlıdır. Yapılan araştırmalar montmorillonitin katyon değişim kapasitesinin 80-150 meşdeğer/100g olduğunu göstermiştir [11]. Genelde doğal veya sentetik kil minerallerinin KDK değerleri 50-200 meşdeğer/100g'dır. KDK 200 meşdeğer/100 g'ın üzerinde olanlarda tabakalar arası bağ, tabakaların ayrılmasına engel olacak kadar kuvvetlidir. Bu nedenlerden dolayı tabakaların ayrılmasını sağlayabilecek organik katyon tipindeki şişirme maddeleri (swelling agent) kullanımı açısından iyon değiştirme kapasitesi 50-150 meşdeğer/100 g olan MMT, uygun bir kildir [9-11].

Katyon değişim kapasitesi, 100 gram kilin meşdeğer Na_2O miktarı olduğundan 1 eşdeğer Na miktarı aşağıdaki eşitlikteki gibi hesaplanır [11].

veya 1 meşdeğer/100g % 0,031 olur.

2.1.5. Montmorillonit (MMT)

2.1.5.1. Montmorillonitin tanımı, tarihçesi ve kullanım alanları

Montmorillonit (MMT) $\text{Na}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$ ampirik formülüne sahip bir kil mineralidir. Kristal yapısı monoklinik-prizmatik, ortalama yoğunluğu 2.35 g/cm^3 , molekül ağırlığı 549.07 g/mol olan, yumuşak, şekillenebilir, gözenekli, smektit grubu bir kil olup çok ince toz halindedir. Rengi beyaz, gri, yeşil, sarı, pembe, mor ve kırmızı olabilir. İyonlaşma kapasitesi oldukça yüksektir [16].

Endüstride MMT minerali çok kullanılmaktadır. Bunun nedenleri ise yüksek adsorpsiyon ve plastisite kabiliyetine sahip olmaları, taneciklerin elektrik yüklü olmaları, gelişmiş sıvı emme yetenekleri, kolloidal yapı göstermeleri, boyutlarının küçük yüzey alanlarının büyük olması ve suda oldukça iyi şişebilmeleridir [16].

Suyun sertliğinin giderilmesinde, su geçirmez malzeme üretiminde, boya, emaye, ilaç ve kimya endüstrisinin çeşitli kollarında, çimento ve sıvalarda, yol, kanal ve baraj yapımında çeşitli tür ve kalitelerde montmorillonitler kullanılır.

Şarap, likör, meyve suları ve sirke gibi içecek maddelerinde bulanıklığa neden olan yabancı maddeler, negatif yüklü MMT tanecikleri ile birleşerek çöker ve çözelti berraklaşır. İlaç endüstrisinde de vitaminlerin hazırlanması ve saflaştırılmasında, bazı antibiyotiklerin kararlılığının sağlanmasında montmorillonitler kullanılmaktadırlar.

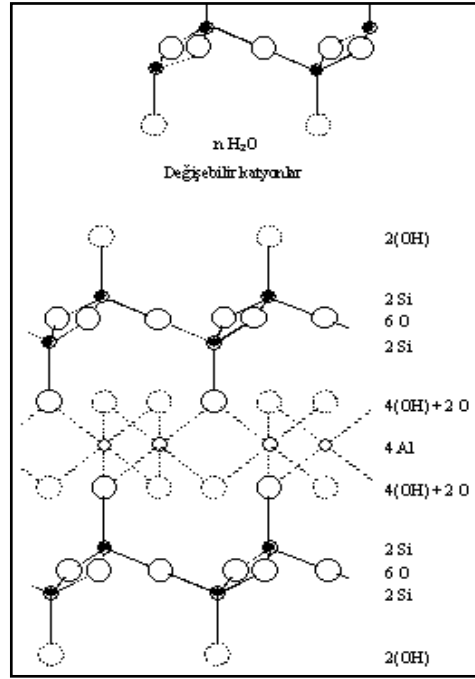
Montmorillonitlerin su tutma özelliklerinin yüksek olmasından dolayı söndürücü etkileri oldukça fazladır ve bu nedenle de yangın söndürücülerde kullanılırlar.

Dağılım ve süspansiyon özellikleri nedeniyle atık sularda bulunan yüksek biyolojik kirliliği olan radyoaktif maddeler ve boyalar kil mineralleri tarafından adsorplanarak giderilebilir.

2.1.5.2. Montmorillonitin kristal yapısı

Tüm smektit killeri gibi MMT 2:1 tabakalıdır. Yani iki tetrahedral (silika) tabakası arasında bir oktahedral tabakası olan birim hücreye sahiptir. (Şekil 2.3). Al-O-OH alumina yapısında olup, Al merkezde olacak şekilde bir düzgün sekizyüzlü

köşelerinde oksijen atomları ve OH grupları vardır (Şekil 2.1.). SiO_4 silikat yapısında ise oksijen atomları, merkezinde bir Si atomu bulunan bir düzgün dörtyüzlünün dört köşesine yerleşmişlerdir (Şekil 2.2.) [17]. (Si-O) tabakalarında, silisyum atomları 4 oksijen atomuna bağlanmıştır. Tabakalarda her bir düzgün dörtyüzlünün 4 oksijen atomundan üçü komşu tetrahedral yapılar tarafından paylaşılır. Herbir düzgün dörtyüzlünün dördüncü oksijen atomu şekilde de görüldüğü gibi aşağıya doğru yönelmiş durumdadır ve alümina oktahedral tabakasının hidroksil grupları ile aynı düzlemdedir [11].



Şekil 2.3 : Montmorillonitin kristal yapısı

Al-O-OH tabakalarında Al atomları sekiz oksijen atomuyla ya da bir düzgün sekizyüzlünün altı köşesi üzerinde merkezleri olan Al atomlarının çevresinde lokalize olmuş hidroksil gruplarıyla bağlıdır. Oksijen atomlarının komşu düzgün sekizyüzlülerle paylaşılması sonucu oluşan yapı şekilde görülmektedir. Oksijen atomları ya da hidroksil grupları iki paralel tabaka olarak uzanır ve hekzagonal sıkı bir yapı oluştururlar. Tetrahedral ve oktahedral tabakalardaki benzer simetri ve aynı boyut oksijen atomlarının bu tabakalar arasında paylaşılmasını sağlar. Tetrahedral tabakadan çıkan dördüncü oksijen atomu oktahedral tabaka tarafından ortak kullanılır. Montmorillonitte bir alümina tabakası oksijen atomlarını iki tetrahedral tabaka ile paylaşır. Böylece bir oktahedral ve iki tetrahedral tabakadan oluşan yapı bir birim hücre olarak tanımlanır. Yüzlerce birim hücrenin üst üste gelmesi ile MMT minerali meydana gelir [11].

Birim hücrelerin içlerindeki Si ve Al atomları daha az değerlikli atomlarla yer değiştirebilirler. Örneğin, oktahedral yapıdaki Al^{+3} iyonları yerine Mg^{+2} , Fe^{+2} ve Li^{+2} iyonlarının veya tetrahedral yapıdaki Si^{+4} iyonları yerine Fe^{+3} ve Al^{+3} iyonlarının gelmesi kristal yapıdaki değişmelere neden olur. Bu iyon değişimleri yapının elektriksel dengesinin bozulmasına ve + yük eksikliğinden ötürü yüzeylerin negatif ve kenarların pozitif yüklü olmalarına neden olabilirler [11, 15, 17].

MMT kristallerinin su ile şişebilme özelliği katmanlar üzerindeki elektrik yüklerinin dengesiz dağılımından kaynaklanmaktadır. Alumina ve silika tabakaları arasında kuvvetli iyonik bağlar olmasına rağmen birim hücreler birbirlerine zayıf van Der Waals bağlarıyla bağlıdır. Ayrıca katmanlardaki eksi yükün fazlalığı durumunda bu fazlalık, değiştirilebilen sodyum iyonlarıyla dengelenmektedir. Bu iyonlar MMT kristalinin etrafında ve kristal tabakalarının arasında yer alırlar. Ortamda su bulunması durumunda söz konusu iyonlar hidratlaşma eğilimindedirler ve bunun sonucu olarak, silikat tabakaları arasına kolaylıkla girebilen su, tabakalar arası mesafeyi büyütür ve şişmeye neden olmaktadır. Ayrıca tabakalar arasına giren su nedeni ile aralarındaki bağ zayıfladığından tabakalar belirli bir hareket kabiliyeti kazanmaktadır. Diğer bir deyişle su tarafından şişirilmiş MMT, bu olgu nedeni ile rigid bir yapı gösterememektedir [14].

Basal boşluğun genişlemesinin büyüklüğüne bağlı olarak montmorillonitlerde iki tip şişme olur: kristalsi şişme ve ozmotik şişme. Kristalsi şişme su moleküllerinin birim tabakalar arasına girmesi sonucunda oluşur [14, 18].

Değişebilir katyon olarak Na^{+} , Li^{+} gibi hidratlı katyonlara sahip olan katyonlar 30-40 angstroma kadar şişerler, hatta bu bazen yüzler mertebesine kadar çıkabilir. Bu tip şişme ozmotik şişme olarak adlandırılır [10, 11, 18].

2.1.5.3. Montmorillonitlerin karakteristik özellikleri

Kil yapısındaki düşük değerlikli bir katyonun, daha büyük değerlikli bir katyon ile yer değiştirmesiyle meydana gelen elektriksel yük dengesinin bozulmasıyla oluşan pozitif yük fazlalıkları, tabaka yüzeyindeki katyonların adsorplanmalarıyla dengelenmektedir. Bu katyonlar zayıf elektrik kuvvetlerle tutunurlar ve yapıda bulunan doymamış negatif iyonları doyururlar yani elektriksel nötraliteyi sağlarlar ve adsorplanan katyonlar kilin bir çözelti ile işleme girmesi durumunda ortamdaki başka katyonlarla yer değiştirirler. Bu katyonlar Si-Al temel yapısının içlerinde değil

yüzeylerinde olduklarından temel yapıda değişiklikler oluşturmazlar. Tabakalar arasında bu katyonların yanısıra su molekülleri de mevcuttur [17, 19-22].

Tüm kil mineralleri sulu ortamda oldukça fazla şiştikleri yani tabakalar arasında büyük oranda su molekülleri tutabildikleri için parçacık boyutları değişiklik gösterir. MMT kristalinde birim hücreler arasındaki zayıf van der Waals bağlarından dolayı sulu bir süspansiyon içinde birim hücrelere ayrılırlar. Killer yüzeylerinde negatif, kenarlarında ise pozitif yük taşırlar ve su molekülü dipol özellik gösterdiğinden dolayı aynı mekanizma ile killer tarafından adsorplanırlar [20, 23, 24].

Killerin tanecik şekli ve büyüklüğü endüstrideki kullanım alanları için oldukça fazla önem taşır. Kildeki parçacık boyutunu değiştirebilir katyonların miktarı ve cinsi etkilemektedir. Örneğin Na MMT, Ca MMT'e oranla daha küçük boyutta tanecikler içermektedir [13]. Parçacık boyutu küçük olan MMT viskoz karışımlar oluşturduğu için oldukça kullanışlıdır [21]. Montmorillonitin görünen parçacık boyutunu etkileyen en önemli faktör ortamdaki dispersiyon (dağılma) derecesidir. Bu yüzden parçacık boyutu ile ilgili ölçümler deneysel işlemlere bağlılık göstermektedir. Tabakalar arası mesafeler MMT için genellikle 0.002 µm ile 2 µm arasındadır. X-ışını kırınımı, laser ve kimyasal yöntemler tanecik boyutları konusunda bilgiler verebilmektedir [22, 25].

Kil taneciği alanı küçüldükçe kilin yüzey alanı artar. Örneğin MMT için bu değer yaklaşık 800 m²/g'dır, tane büyüklüğüne bağlı olarak 1150 m²/gram'a kadar çıkabilmektedir. Yüzey alanının büyük kısmını mikro ve mezo gözenek duvarları oluşturmaktadır. Bu nedenle adsorblama kapasiteleri çok fazladır ve ağırlıklarının 5-6 katı kadar su adsorplayabilmektedir [13, 23].

2.1.6. Kil modifikasyonu ve katyonik yüzey aktif maddeler

Suda, sulu bir çözeltide ya da susuz ortamda çözündüklerinde yüzey gerilimini azaltan maddelere yüzey aktif maddeler denir ve temel yapısal özellik olarak bir hidrokarbon ile bir polar ya da iyonik kısımdan meydana gelir. Katyonik yüzey aktif maddelerde hidrokarbon kısmı lineer ya da dallanmış olabilir ve bu kısım sadece sulu ortamlardaki su molekülleri ile çok zayıf etkileşebilirler. Dispersiyon kuvvetlerinin etkisi ile su moleküllerinin artan kuvvetli etkileşimleri ve hidrojen bağları beraberce hidrokarbonu suyun dışına sıkıştırırlar. Böylece zincir ya da diğer adıyla kuyruk genellikle hidrofobik (suyu sevmeyen) olarak adlandırılır. Yüzey aktif maddenin

polar ya da iyonik olan baş kısmı su molekülleri ile kuvvetli dipol-dipol ya da iyon dipol etkileşimi yapmakta ve bu nedenle baş kısım hidrofilik (suyu seven) olarak adlandırılmaktadır [24]. Bir maddenin yüzey aktif madde olabilmesi için aşağıdaki özellikleri göstermesi gerekmektedir.

a) Çözünürlülük

Yüzey aktif madde bulunduğu sistemin içinde en az bir fazda çözünmelidir. En yüksek aktiviteyi genellikle yüzey aktif madde gösterir. Sıcaklık ve elektrolit ilavesi yüzey aktif maddenin çözünürlüğünü artırır [24].

b) Hidrofilik ve hidrofobik yapı

Yüzey aktif madde molekülleri birbirine zıt çözünme eğilimindeki gruplardan oluşur. Bu gruplar suyu seven (hidrofilik)-suyu sevmeyen (hidrofobik) ve polar-polar olmayan (non-polar) gibi gruplardan oluşur [24].

c) Misel oluşumu

Yüzey aktif maddenin ana çözeltideki derişimi her bir çözünen-çözücü sisteminin karakteristiği olan limit değerini (kritik misel derişimi) aştığında misel olarak adlandırılan molekül ve iyon kümeleri meydana gelmektedir [24].

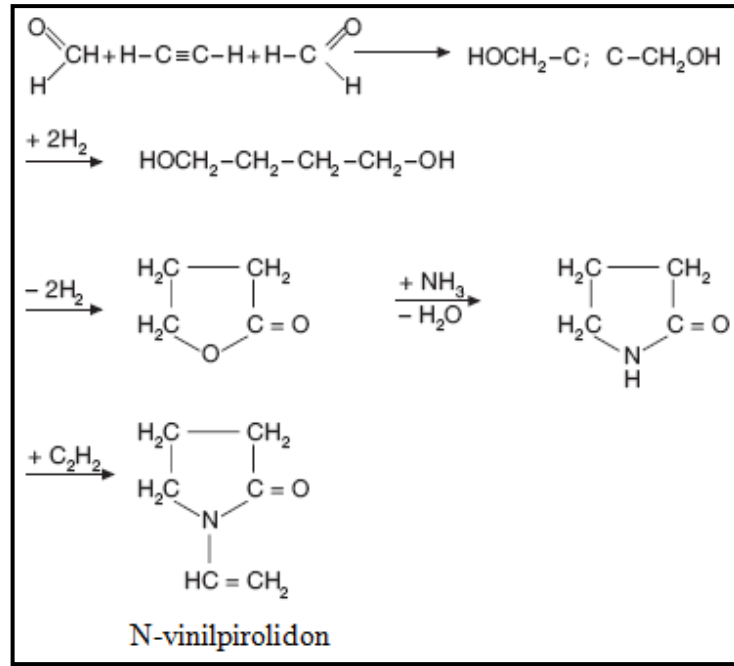
d) Adsorpsiyon

İki faz arasındaki yüzeye arayüzey denir. Yüzey aktif madde molekülleri veya iyonları tabakalar halinde arayüz fazına ilerlerler. Arayüzeydeki bir yüzey aktif maddenin denge derişimi ana çözeltideki derişimden daha büyük olduğu için artan derişimlerde yüzey gerilimi beklenenden daha fazla düşer. Arayüzeylerde ve yüzeylerde adsorplanabilme özellikleri vardır. Bir yüzey aktif madde içine konduğu çözücünün özelliklerini oldukça fazla değiştirir. Bu etki, çözelti ara yüzündeki adsorpsiyondan, adsorbe olmuş molekül ve iyonların yerleşiminden, ana çözeltideki misel teşekkülünden ve de miseldeki yüzey aktif maddenin iyon ve de moleküllerinin yerleşiminden ileri gelmektedir [24].

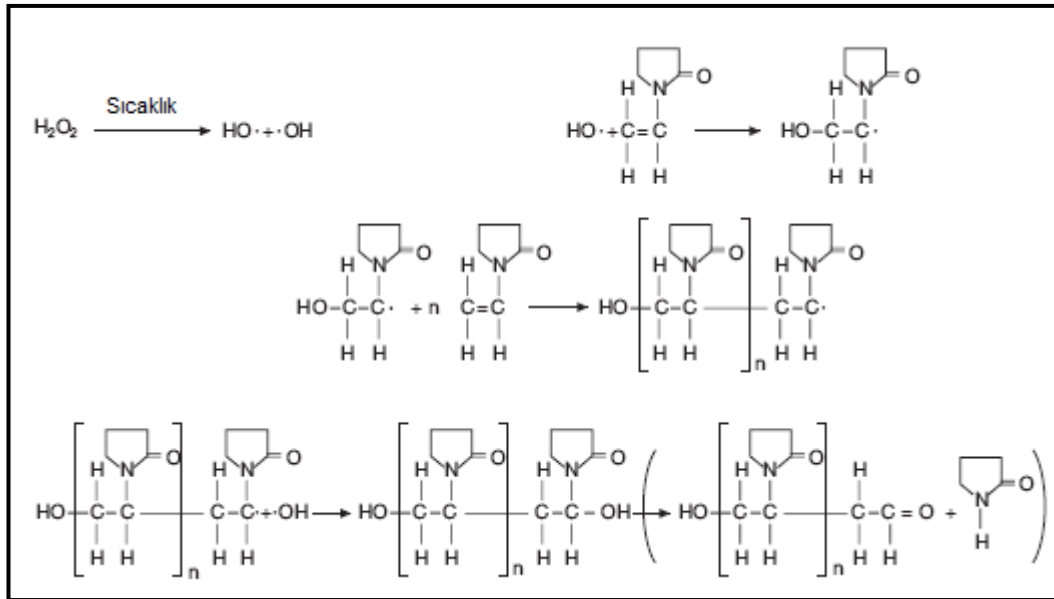
2.2. Polivinilpirolidon (PVP)

2.2.1. Homopolivinilpirolidon (Povidon)

Modern asetilen kimyası Reppe'nin çalışmasına dayanmaktadır. N-vinilpirolidon ise bu çalışmanın ürünlerinden biridir. N-vinilpirolidon'un ilk polimerizasyon ürünü, patenti 1939 tarihinde alınan çözünabilen PVP'dir

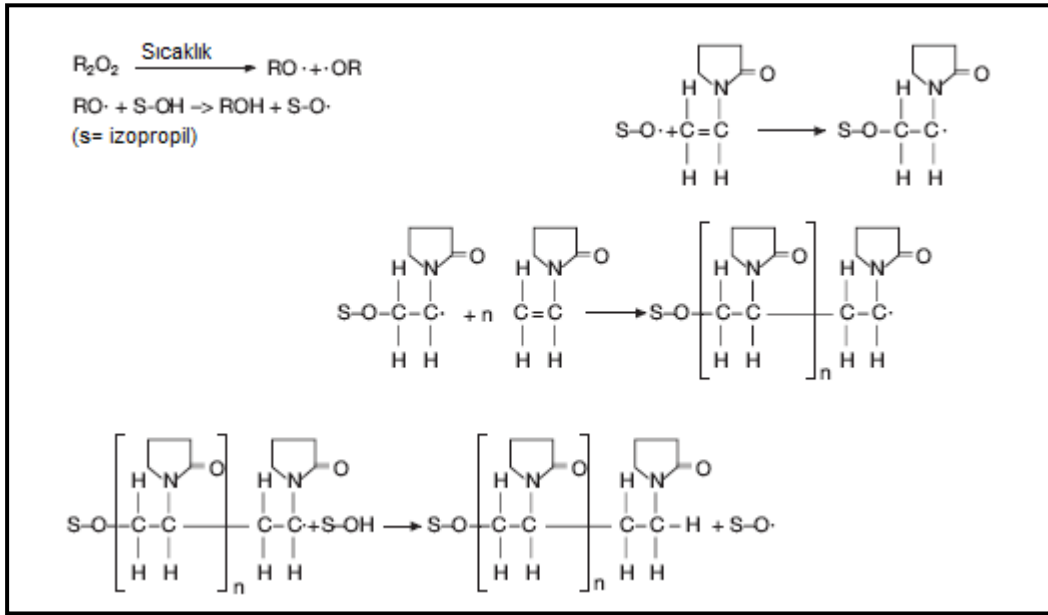


Şekil 2.4 : N-vinilpirolidon sentezi



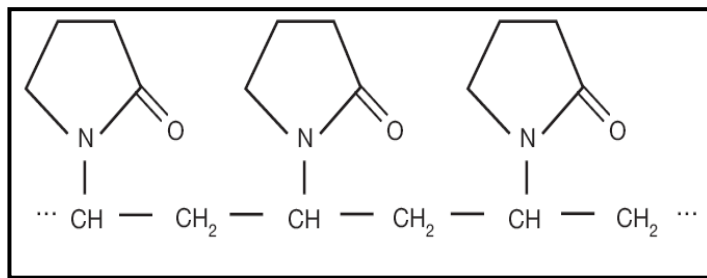
Şekil 2.5 : Polivinilpirolidon'un su ortamında sentez reaksiyonu

Serbest radikal polimerizasyonu yöntemiyle, hidrojen peroksitin başlatıcı olarak kullanılmasıyla su ortamında ya da organik peroksit kullanılarak 2-propanol ortamında sentezlenmiştir. Polimerizasyon reaksiyonunun sonlanma mekanizması, istenilen herhangi bir moleküler ağırlıkta çözünebilir polivinilpirolidon üretmeye olanak sağlamaktadır. Povidon, farklı tane boyutları ile beyazdan sarı renge doğru değişik renklerde olabilmektedir. Her bir ürünün kokusu sentez yöntemine göre değişmektedir ve bu nedenle bütün povidon çeşitleri aynı kokuda değildir.



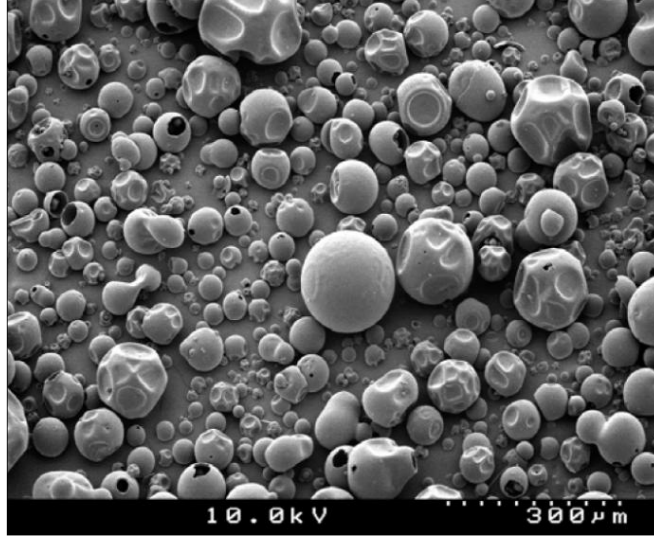
Şekil 2.6 : Polivinilpirolidon'un izopropil alkol ortamında sentezi

Povidon, su gibi hidrofilik çözücülerden bütanol gibi hidrofobik sıvılara kadar çok geniş çözünürlük aralığına sahiptir. Metilen klorür, kloroform gibi organik çözücülerin kullanımı günümüzde kısıtlansa da bir çok farmasötik firmalarda az da olsa kullanılmaktadır. En çok kullanılanlar ise etanol, propilen glikol ve düşük molekül ağırlıklı polietilen glikol'dür. Povidon, bu çözücüler ve su ile bütün oranlarda karışabilmektedir. Çözünürlük davranışı ve hızı povidon türlerine özgüdür[26].

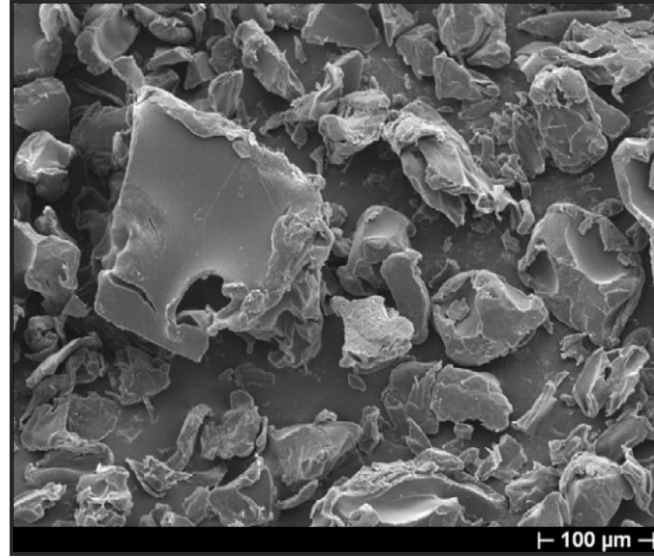


Şekil 2.7 : Homopolivinilpirolidon'un kimyasal yapısı

Düşük ve orta moleküler ağırlıkta olan çözünebilir polivinilpirolidon'lar püskürtme yöntemiyle kurutularak farmasötik seviyede povidon tozu üretilir, yapısı içi boş küresel parçacıklardan oluşmaktadır (Şekil 2.8). Yüksek molekül ağırlığına sahip povidon ise silindirlerden geçirilerek kurutulur (Şekil 2.9) [26]. Homopolivinilpirolidon ilk defa 2.Dünya Savaşı sırasında kan plazması yerine kullanılmıştır. Özellikleri buna uygun olmasına rağmen yıllardır kullanılmamaktadır.



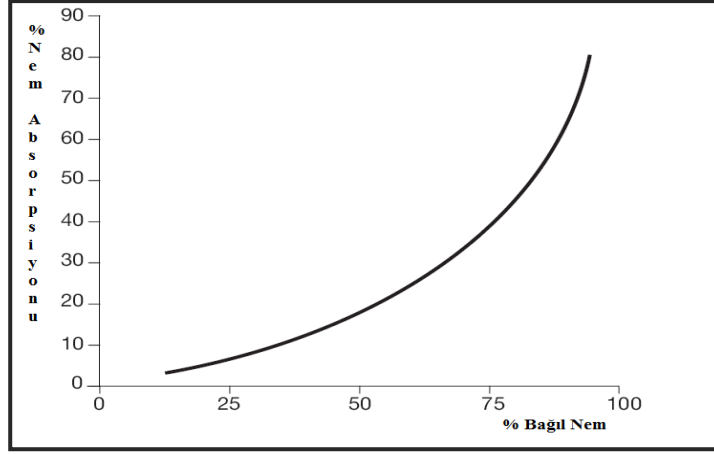
Şekil 2.8 : Povidon'un püskürtme yöntemiyle kurutulmuş görüntüsü



Şekil 2.9 : Povidon'un silindirlerden geçirilerek kurutulduktan sonraki görüntüsü

Damardan uygulandığında, vücut polimeri tamamen metabolize edemeyip yüksek molekül ağırlığına sahip polimerik kısımlar vücutta kalabilmektedir. Bu problem ağız yoluyla yapılan uygulamalarla ortadan kaldırılmaktadır.

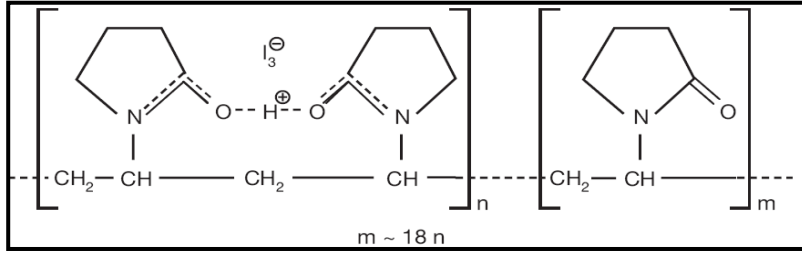
Homopolivinilpirolidon higroskopik özellikte olan polimerdir. Bu özelliği uygulamaya göre fayda veya zarar sağlayabilmektedir. Nem absorplaması tutkal ya da yapıştırıcı olarak kullanıma elverişli olduğu halde, tabletlere film kaplamaya elverişsiz yapmaktadır. Higroskopik özelliğinin çözelti ya da süspansiyon şeklindeki diğer uygulamaları üzerine herhangi bir etkisi yoktur [26]. Şekil 2.10 bütün povidon türlerine uygulanabilir ve molekül ağırlığından büyük oranda bağımsız olan birkaç özellikten biridir. 7 gün 25°C'de bekletildikten sonra kütledeki artış belirlenmektedir.



Şekil 2.10 : Povidon'un 25°C ve 7 gün sonundaki nem absorpsiyonu

Povidon kimyasal yapısından dolayı farmasötik aktif maddeler de dahil birçok madde ile kompleks oluşturabilmektedir. Bu komplekslerin çözünürlük ve kararlılıkları değişiklik göstermektedir. Saf ilaç ile karşılaştırıldıklarında kompleksler neredeyse her zaman suda daha hızlı ve kendiliğinden çözünürler. Bilinen tek istisna polifenollerdir, daha az çözünürlük ya da çökme gösterirler (örneğin “tanen”).

Povidon'un bilinen önemli komplekslerinden biri “povidon-iyot kompleksi”dir. İyodun antiseptik özelliğinden dolayı yaraların iyileştirilmesinde povidon-iyot kompleksi kullanılmaktadır. Povidon, iyodu yavaşça serbest hale bırakır, böylece iyot antiseptik, dezenfektan özelliğini gösterir.



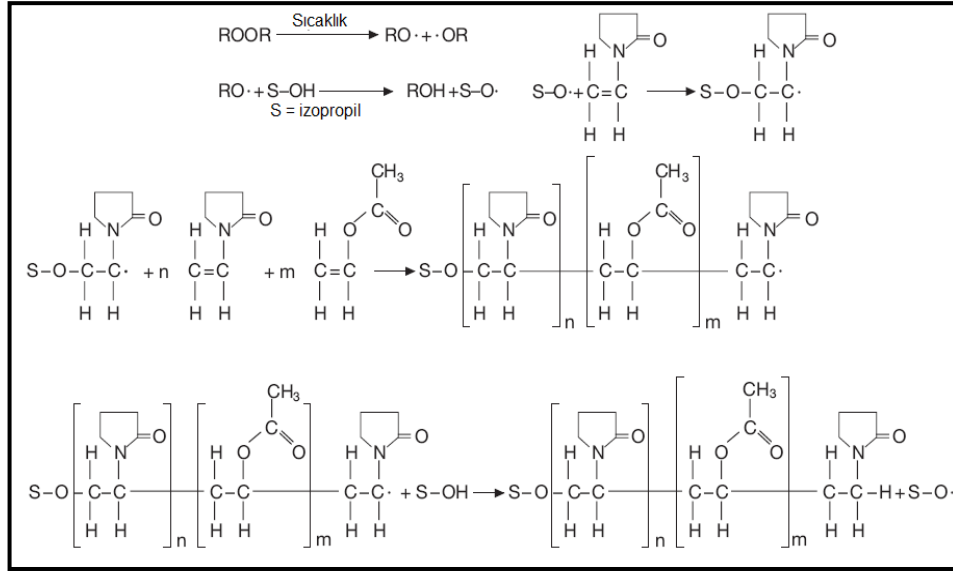
Şekil 2.11 : Povidon – İyot Kompleksi

Povidon'un uygulamada avantaj sağlayan özellikleri

- i. Bütün geleneksel çözücülerde çözünmesi
- ii. Yapıştırıcı ve bağlayıcı özelliği
- iii. Film oluşturma kapasitesi
- iv. Hidrofilik ve hidrofobik yüzeylere eğilimi
- v. Kompleks oluşturabilmesi
- vi. Farklı moleküler ağırlıklarda üretilebilmesi
- vii. Gözenekli yapı oluşturabilmesi

2.2.2. Vinilpirolidon – vinil asetat kopolimeri (Kopovidon)

Suda çözünebilen vinilpirolidon- vinil asetat kopolimeri, 6:4 oranında vinilpirolidon: vinil asetat bileşenleri içermektedir. Organik peroksidin başlatıcı olarak kullanıldığı serbest radikal polimerizasyonu yöntemi ile çözünebilen polivinilpirolidon'daki gibi üretilmektedir [26].



Şekil 2.12 : Vinilpirolidon – vinil asetat kopolimerinin (n+1) : m = 6 : 4 serbest radikal polimerizasyonu

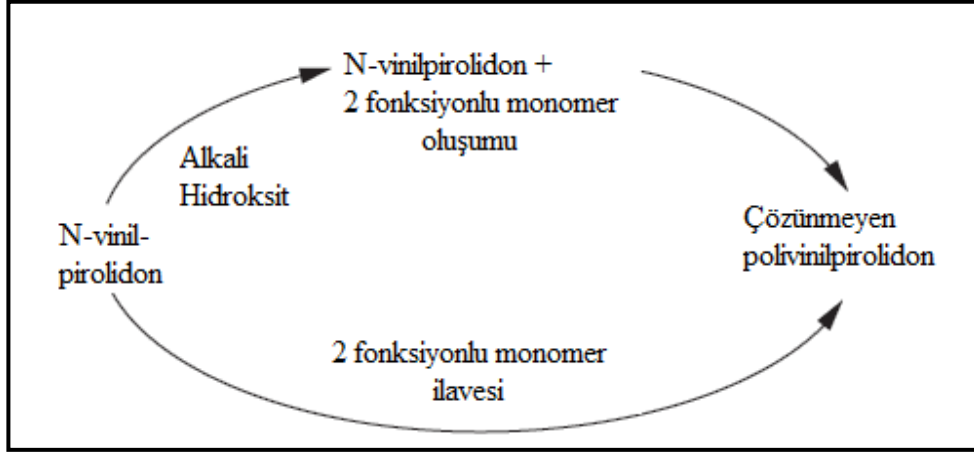
Vinil asetat suda çözünmediği için reaksiyon 2-propanol gibi organik çözücü ortamında gerçekleştirilmektedir. Vinil asetat bileşeninden dolayı kopovidon daha hidrofobik ve daha az kırılkan filmler oluşturmaktadır. Bu, ürüne çözünebilen tutkal ve film oluşturma ajanı olarak uygun özellikler vermektedir.

2.2.3. Çapraz bağlı polivinilpirolidon (Crospovidon - PVPP)

2.2.3.1. Crospovidon'un genel özellikleri

Çözünmeyen polivinilpirolidon, N-vinilpirolidon'un popkorn polimerizasyonu yöntemi ile fiziksel olarak çapraz bağlanmasıyla elde edilmektedir. İşlem Şekil 2.13'de gösterilmektedir. Polimerin çapraz bağlanmasını başlatmak için 100°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ve alkali hidroksit kullanılarak iki fonksiyonel gruba sahip monomer eldesiyle veya küçük yüzdelerde iki fonksiyonel gruba sahip monomer ilavesiyle gerçekleştirilmektedir. Şekil 2.13'de gösterildiği gibi elde edilmiş olan fiziksel olarak çapraz bağlanmış popkorn polimeri ile çözünebilen polivinilpirolidon'un IR spektrumları karşılaştırıldığında, spektrumlar arasında fark

gözenmemekte iken kimyasal olarak çapraz bağlanmış çözünmeyen polivinilpirolidon'un IR spektrumu diğer iki örnekten farklıdır. Bu da crosopovidon'daki çapraz bağlanmanın fiziksel yapıda olduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 2.13 : Crosopovidon'un sentez yöntemleri

Çapraz bağlı polivinilpirolidon seçici adsorpsiyon özellikleri ile şişen popkorn polimeri olarak farmasötik ve içecek endüstrilerinde geniş uygulama alanı bulmaktadır. Tabletlerdeki parçalanma etkisi, suda çözünmeyen aktif katkıların suda çözünmesini kolaylaştırması, adsorpsiyon ve kompleks oluşturması crosopovidonu farmasötik yardımcı olarak kullanışlı yapmaktadır. Günümüzde, crosopovidon tabletler için 'süperparçalayıcı'lardan birisidir [26].

Mikrometre boyutuna getirilmiş crosopovidon ishal hastalığına karşı aktif madde olarak dünyanın belirli bölgelerinde kullanılmaktadır. Ticari olarak, farklı yoğunluğa sahip ve farklı uygulama alanları olan mikrometre boyutundaki crosopovidonlar mevcuttur.

Crosopovidon, beyaz veya neredeyse beyaz renkte olan, gözenekli yapıda ve büyük yüzey alanına sahip toz, pudra yapısında çapraz bağlı polimerdir. Ürünler çözünmediğinden yüksek derecede saflık elde etmek için su ile yıkanabilirler. Ürünlerin hemen hemen hiç kokusu ve tadı bulunmamaktadır.

a) Çözünürlük

Crosopovidon'un ana özelliklerinden birisi laboratuvarında her zaman kullanılan olağan çözücülerde ve suda çözünmemesidir.

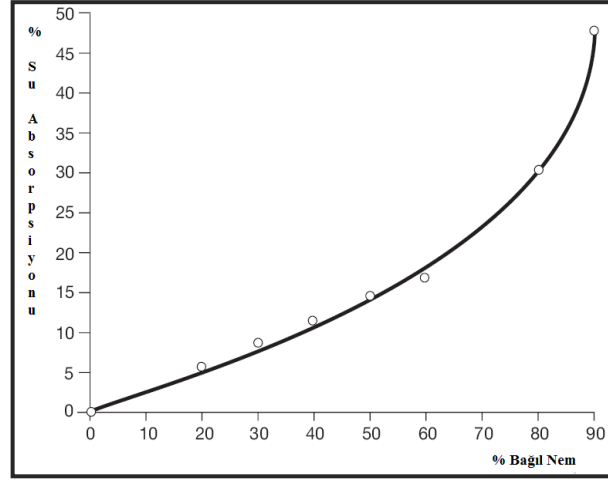
b) Yüzey alanı

Crosopovidon çeşitleri polimerizasyon şartlarına ve tane boyutlarına göre farklı özgül yüzey alanı büyüklüklerinde elde edilmektedir. Normal crosopovidon mikron

boyutuna küçültüldüğünde, özgül yüzey alanı 1 m²/g'dan 1,8 m²/g'a yükselmiştir (N₂ - BET metod). Düşük yoğunluğa sahip ve mikron boyutuna küçültülmüş crospovidon özgül yüzey alanı genişliği 2,5 m²/g – 6 m²/g değerleri arasında ticari olarak bulunmaktadır [26].

c) Nem absorpsiyonu

Crospovidon neredeyse povidon kadar higroskopik özelliktedir. Farklı çeşitleri için su absorpsiyonu özelliğinde kayda değer bir fark gözlenmemektedir.



Şekil 2.14 : Crospovidon'un 25°C ve 7 gün sonundaki su absorpsiyonu

d) Hidrasyon

Crospovidon atmosferik neme maruz bırakılmak yerine üzerine su ilave edildiğinde daha çok su molekülünü yapısına almaktadır. Crospovidon'un yapısına su alma kapasitesi tayin edilebilmektedir. Başlangıç kütlesi ve hidrasyon sonundaki kütlesi tartılarak, hidrasyon kapasitesi hesaplanır.

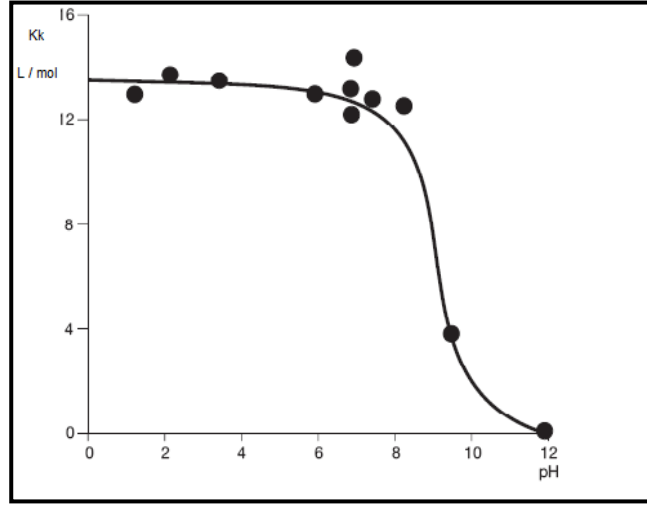
e) Şişme

Crospovidon'un uygulama açısından önemli özelliklerinden biri de jel formuna dönüşmeden çeşitli çözücülerde şişebilmesidir. Su ve etanol gibi iki polar çözücüde hemen hemen aynı oranda ve güzel şişme göstermekteyken, sikloheksan, heksan, dioksan ve etilasetat gibi apolar çözücülerde çok az şişebilmektedir. 0.1 N HCl(aq) içerisinde bile izotonik tuzlu sudakinden daha az şişmektedir [26] .

f) Kompleks oluşturma

Crospovidon da povidon gibi ilaçlar ve diğer maddelerle kimyasal kompleksler oluşturmaktadır. Crospovidon ilaçların kimyasal yapısına bağlı olarak kompleks oluştursa da kompleks oluşumu tersinirdir ve bazik ortamda gerçekleşmemektedir. Şekil 2.15'de resorcinol'un crospovidon ile oluşturduğu kompleksin

konsantrasyonunun pH'a göre değişimi verilmektedir [26]. Burada, K_k (L/mol) kompleksleřme sabitini belirtmektedir.



şekil 2.15 : pH'ın resorcinol ve crosopovidon arasındaki komplekse etkisi

Aromatik bileşiklerdeki fenol ve karboksil gruplarının kompleks oluşurmada önemli etkileri vardır.

g) Kimyasal etkileşimleri

Crosopovidon düşük miktarlarda peroksit içerebilir ve pratikte kanıtı olmamasına rağmen teorik olarak peroksit ile ilacın etkileştiği düşünölmektedir. Fakat bu görüşe zıt olarak mikron boyutuna getirilmiş crosopovidon, multivitamin içecek granüllerinde vitaminlerin kararlı durumlarını koruması amacıyla kullanılmaktadır.

h) Raf ömrü

Crosopovidon, oda sıcaklığında (20 - 25°C) ve ağzı sıkı kapatılmış kaplarda üç yıl süreyle saklanabilir [26].

2.2.3.2. Crosopovidon'un kalitatif ve kantitatif analiz yöntemleri

Crosopovidon'un kalitatif tayini

Crosopovidon'un kalitatif olarak tanınması için iki metod vardır:

1. IR spektroskopisi :

Bu metodlardan en önemlisi ve en belirgin olanı IR spektroskopisidir. Fakat bu yöntemin dezavantajı da povidon ile crosopovidon'un aynı spektrumu vermeleridir. Povidon ve crosopovidon'un sudaki çözünürlük farklarından ayırım yapıp, dezavantaj bertaraf edilmektedir.

2. Kompleks oluřurma yöntemi :

İkinci metod, 1 g crospovidon'un 10 mL sudaki süspansiyonuna 0,1 N 1 mL iyot çözeltisinin ilavesiyle yapılır. Kuvvetli şekilde karıştırmadan sonra 1 mL nişasta çözeltisi eklenir. İyot crospovidon ile kompleks oluşturduğu için, iyot-nişasta kompleksinin mavi rengi gözlenmez.

Crospovidon'un kantitatif tayini

İki metod ile tayin edilebilir :

1. Azot analizi :

Polimer içindeki azot tayin edilir. Teorik olarak % 12,6 azot içermektedir.

2. Gravimetrik analiz :

Hassas olarak tartılmış (virgülden sonra dört haneli) olan crospovidon iyice saf su ile yıkandıktan sonra 105°C'de üç saat kurutulur. Tekrar tartılır ve başlangıç kütesine göre en az % 98 verim elde edilmelidir.

Crospovidon'un saflık tayini

Crospovidon'un saflık derecesi, ürünlerdeki reaksiyona girmemiş n-vinilpirolidon'un analizinin yapılmasıyla anlaşılır. Bunun için HPLC veya GPC kromatografik analiz yöntemleri kullanılmaktadır.

Crospovidon'un uygulamada avantaj sağlayan özellikleri

- i. Tabletlerin bozunmasına etkisi
- ii. Çözünmeyen maddelerle kompleks oluşturarak çözünürlük ve biyoyararlanımı arttırması
- iii. Kompleks oluşturma yöntemiyle seçimli adsorpsiyon yapabilmesi
- iv. Maddelerin kararlılığını sağlayabilmesi
- v. Desikant özelliği

2.3. Tekstil Endüstrisinin Genel Özellikleri

2.3.1. Tekstil endüstrisinin tanımı ve kapsamı

Tekstil endüstrisi; yatak örtüsünden, perdeye, havludan, giydiğimiz giysilere kadar günlük yaşamımızın her aşamasında kullandığımız tekstil ürünlerini elde ettiğimiz sektördür. Bu çeşitlilik, tekstil endüstrisi içinde çok çeşitli proseslerin oluşmasına neden olmuştur. Bu proseslere örnek olarak doğal ve sentetik iplikleri eğirme, örme ve dokuma, boyama, apre (tekstil ürünleri son işlemleri) ve dikim işlemleri verilebilir

ve bu işlemlerde yüksek hacimlerde su kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisinden kaynaklanan atık sular potansiyel kanserojen olarak bilinen tehlikeli ve toksik bileşikler içerdiklerinden, insan sağlığına zarar verici ve çevreyi kirletici özelliğe sahiptirler.

2.3.2. Tekstil endüstrisi boyar maddelerinin tanımlanması

Boyalar, pigmentlerin (boyar maddelerin) bağlayıcı olarak adlandırılan çözelti ya da emülsiyonlar içerisinde dağılmasıyla meydana gelen, renklendirme, dekoratif ve koruyucu amaçla kullanılan maddelerdir. Bir bileşiğin boya olarak kullanılabilmesi için kalıcı olması (yıkama veya temizleme sırasında kumaşa kalması) gereklidir. Kalıcılık, boyanın herhangi bir yolla (fiziksel ya da kimyasal) kumaşa tutunması ile sağlanır.

Boyaların çoğu organik bileşiklerden olup, benzen halkası ile birleşmiş renkli görünmelerini sağlayan kromofor ve oksokrom gruplarını içerirler. Kromofor gruplara nitrozo (N_2O), nitro ($-NO_2$), karbonil ($-C=O$), azo ($-N=N-$) ve etilen($-C=C-$); oksokrom gruplara ise hidroksil ($-OH$), amino ($-NH_2$), karboksil ($COOH$), metoksi (OCH_3) ve sülfon (SO_3H) örnek olarak verilebilir [16].

Boyar madde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Oksokrom gruplar tuzlarına dönüştürülerek boyar madde suda çözünebilen hale getirilir [27].

Boyar maddeler çözünürlüklerine, kimyasal yapılarına, boyama özelliklerine ve kullanılış yerlerine göre sınıflandırılabilirler.

Suda çözünebilen boyar maddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre üçe ayrılır.

a) Suda çözünen anyonik boyar maddeler

Suda çözünen grup olarak en çok sülfon kısmen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarını içerirler ($-SO_3Na$ ve $-COONa$).

b) Suda çözünen katyonik boyar maddeler

Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup ($-NH$ gibi) asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Bu nedenle bazik boyar maddeler olarak da adlandırılırlar. Asit olarak inorganik asitler (HCl gibi) ya da organik asitler (CH_3COOH gibi) kullanılır. Boyar madde ile elyaf arasındaki ilişki iyoniktir; elyafın anyonik gruplarıyla boyar madde katyonu tuz oluşturur.

c) Zwitter iyon karakterli boyar maddeler

Bunların molekülünde hem asidik hem de bazik gruplar bulunur ve bir iç tuz oluştururlar. Boyama sırasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyar madde gibi davranış gösterirler.

2.3.3. Tekstil endüstrisinde atık su karakterizasyonu

Tekstil endüstrisi ülkemizde en hızlı gelişen önemli sanayi dallarından biridir. Bu endüstri çok çeşitli üretim proseslerine sahip olması nedeniyle çıkış sularında yüksek konsantrasyonlarda organik ve inorganik kimyasallar, çözünmüş ve değişik yapıda boyar maddeler bulunur. Bu nedenle, bu suların kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam organik karbon ve renk değerleri oldukça yüksektir.

Aşırı miktarda renk ve toksik özellik gösteren bu atık sular uygun metotlarla arıtılmadığı takdirde, deşarjları ciddi çevresel problemlere neden olmaktadır.

2.3.4. Tekstil endüstrisinde boyama işleminden kaynaklanan renk sorunu

Boyama, diğer tekstil prosesleri olan hazırlama, yıkama ve aprelemeye nazaran oldukça fazla miktarda su ve kimyasal madde tüketen bir prosestir. Boyama işleminden gelen atık suların içerisinde önemli miktarda boya banyosu kalıntıları ve fikse olmamış boyar maddeler bulunmaktadır.

Tekstil atık suları ile birlikte içerisinde bulunan boyar maddeler de çeşitli şekillerde çevreye salınmaktadır. Bu boyar maddeler tabiatta biyolojik olarak parçalanamadığından, canlılar üzerinde potansiyel zehir etkisi oluşturmaktadırlar. Yine boyar maddelerden oluşan renkler, sulardaki estetik görünümü bozmakta ve suyun ışık geçirgenliğinin azalmasına neden olmaktadır. Bu nedenle atık suların çevreye salınmadan önce boyar maddelerden temizlenmesi gerekir.

2.3.5. Tekstil endüstrisi atık suları için renk giderme yöntemleri

Boyar madde içeren atık suların fabrika çıkışlarında uygun yöntemlerle arıtılması gerekmektedir. Bu yöntemler genellikle biyolojik, kimyasal ve fiziksel olmak üzere üç sınıfa ayrılmaktadır.

a) Biyolojik yöntemler

Biyolojik yöntemler içinde biyodegradasyon kimyasal ve fiziksel yöntemlerle kıyaslanınca en ekonomik yöntem olarak kabul edilmektedir. Mantar kullanarak renk giderme, mikrobiyal degradasyon, mikrobiyal biokitle adsorpsiyon gibi metodlar mikroorganizmaların çoğalması ve çeşitli kirleticileri degradasyona uğratması ile

endüstriyel atıkların muamelesinde kullanılmaktadır. Biyolojik yöntemlerin, uygulama için büyük alanlara ihtiyaç duyulması, bazı kimyasalların toksisitelerine karşı duyarlı olmaları ve operasyon tasarımı daha az esnekliğe sahip olmaları gibi dezavantajları vardır [28].

b) Kimyasal yöntemler

Pıhtılaştırma, flotasyon ve filtrasyon ile birleştirilmiş flokülasyon, Ca(OH)_2 ile çöktürme, elektroflotasyon, elektrokinetik pıhtılaştırma, ozon gibi yükseltgenlerle konvensiyonel yükseltgeme ve elektrokimyasal prosesler kimyasal yöntemler arasındadır. Bu yöntemler pahalıdır, bu nedenle ticari olarak çekici değildir. Boyar madde uzaklaştırılmasına rağmen oluşan atıkların birikimi problem oluşturmaktadır. Ayrıca kimyasalların aşırı kullanımı ikincil problemlere neden olmaktadır.

c) Fiziksel yöntemler

Membran-filtrasyon prosesleri ve adsorpsiyon fiziksel yöntemler arasındadır. Membran proseslerinde membranlar sınırlı kullanım ömrüne sahiptir ve periyodik olarak değiştirilmelidirler. Bu durum proseslerin maliyetlerini arttırmaktadır.

d) Adsorpsiyon yöntemi

Adsorpsiyon işlemi, toksik maddelere karşı duyarlı olmamaları, tasarım ve işletmede esneklik sağlamaları ve organik maddeleri uzaklaştırmadaki etkinlikleri nedeniyle boyar madde uzaklaştırılması için en verimli yöntemdir.

İlk aşamada kirletici, çözelti içinden katı yüzeyine taşınır, ikinci aşamada kirletici, yüzeyin gözenekleri içindeki bağlanma noktalarına gelir, son aşamada ise adsorpsiyon yani tutunma gerçekleşir. Renk giderimi, adsorpsiyon ve iyon değişimi olmak üzere iki mekanizmanın sonucudur. Boya adsorban etkileşimi, sıcaklık, pH, adsorban yüzey alanı, tuz derişimi, tanecik büyüklüğü gibi fizikokimyasal parametreler bu mekanizmayı etkiler [27, 29].

2.4. Adsorpsiyon

2.4.1. Adsorpsiyon ve özellikleri

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı (adsorban/adsorbent), katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan madde adı verilir. Adsorpsiyon, maddenin bir fazdan ayrılarak diğer bir faza birikmesi ve

konsantre olması esasına bağılı olarak, sıvı-sıvı, katı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı gibi iki ayrı fazın ara yüzeylerinde gerçekleşir.

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde; yapay katılar ise aktif kömür, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanabilir. Adsorpsiyon olayı başlıca 4 aşamada gerçekleşmektedir.

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

2.4.2. Adsorpsiyon türleri

Adsorbanın adsorbent üzerinde tutunması van der Waals çekimi ile, sıvının adsorbana doğru elektriksel çekimi ile veya kimyasal olarak gerçekleşir. Farklı bağlardan kaynaklandıkları için adsorpsiyon kendi içinde üç gruba ayrılır [26] .

2.4.2.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorplanan ile katı yüzey arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Fiziksel adsorpsiyon tersinirdir adsorpsiyon şartları değiştirildiğinde adsorplanan kolaylıkla adsorban yüzeyinden uzaklaştırılabilir ve bu olaya “desorpsiyon” diğeri bir deyişle “negatif adsorpsiyon” denir.

Adsorpsiyon tek ya da çok tabakalı olabilir ve adsorpsiyon ısısı 20 kJ/mol civarındadır.

2.4.2.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon sırasında tanecikler ile yüzey arasında bir kimyasal bağ genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon tersinmezdir ve ekzotermik ya da endotermik olabilir. Adsorpsiyon derecesi olayın ekzotermik ya da endotermik olmasına bağılı olarak sıcaklık yükseltilmesi ile artış veya azalması

gösterebilir. Adsorpsiyon tek tabakalıdır ve adsorpsiyon ısısı 200 kJ/mol civarındadır.

2.4.2.3. Değişim (elektrostatik) adsorpsiyon

Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle çözelti içindeki madde iyonlarının yüzeyde tutulması ile oluşan adsorpsiyon çeşididir. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorban ile adsorplanan madde yüzeyinin birbirini çekmesi söz konusudur. Aynı derişimdeki iki potansiyel iyonik adsorplanan için iyon yükü bu adsorpsiyon türünde belirleyici faktördür. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorplanmaktadır. Çoğu adsorpsiyon olayında bu üç adsorpsiyon çeşidi birlikte veya ardarda görülür [31].

2.4.3. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

2.4.3.1. Adsorbanın özellikleri

Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek adı verilir. Genişliği 2 nm'den küçük olanlara mikrogözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezogözenek, 50 nm'den büyük olanlara makrogözenek adı verilmiştir. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanı da artacaktır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının gözenek boyut dağılımı denir.

Bir katının adsorplama gücü bu katının doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına göre değişmektedir [26].

Adsorpsiyon işlemlerinde çok sayıda adsorban kullanılmasına rağmen, bunların endüstriyel olarak kullanılanlarının sayısı azdır. Bir adsorbanın endüstriyel amaçlı kullanılabilmesi için;

1. Ortamdaki adsorplanması düşünülen maddeye karşı yüksek adsorplama kapasitesi olmalı,
2. Büyük miktarlarda bulunabilmeli,
3. Fiziksel olarak sağlam olmalı,
4. Kimyasal tepkimelere girmemeli,

5. Karışımdan ayrılması istenen madde veya maddelere karşı yüksek seçicilik göstermeli,
6. Ucuz olmalı,
7. Birim kütle başına geniş yüzey alana sahip olmalı,
8. Rejenere edilerek tekrar kullanılabilmelidir.

2.4.3.2. Adsorblananın özellikleri

Çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genel olarak çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi azalır. Yani suda çözünen hidrofilik bir madde, suda daha az çözünen hidrofobik bir maddeye göre sulu çözeltiden daha az adsorplanır[33].

Adsorplananın iyonlaşma derecesi de adsorpsiyonu etkiler. İyonize olmuş maddeler nötral maddelere oranla daha az adsorbe olduklarından, maddelerin nötral olduğu pH aralıklarında adsorpsiyon hızının artacağı söylenebilir. Kompleks bileşikler için iyonlaşma etkisi büyük önem taşımaz ancak çoğu organik asit ve bazlar için iyonlaşma derecesinin artması adsorpsiyonun azalmasına neden olur. Adsorplananın molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkileyen faktörler arasındadır. Eğer adsorplananın molekülleri adsorbanın gözenek yapısına oranla daha büyükse bu gözeneklerin tıkanma ihtimali söz konusudur ve bu gözeneklerde bulunan aktif merkezler yeterince aktif olamayacağından adsorpsiyon kapasitesi düşer. Polar bir madde polar bir adsorban tarafından, polar olmayan bir çözelti içinden daha kuvvetli bir şekilde adsorplanır.

2.4.3.3. pH

Birbiri ile temas eden iki fazdan sıvı olanın asidik, bazik ve nötral olması adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden biridir. Çözünmüş maddenin pH'ı iyonlaşma derecesini ve iyon yüklerini etkilediğinden adsorban yüzeyinde elektriksel çekim kuvvetinin değişmesine neden olur. Sulu çözeltideki hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının adsorban yüzeyindeki merkezlerde kuvvetli bir şekilde adsorplanmaları, diğer iyonların adsorpsiyonunu etkiler. Buna ilaveten asidik ve bazik bir bileşiğin iyonlaşması da adsorpsiyonu etkilemekte ve pH da iyonlaşma derecesini kontrol etmese dahi adsorpsiyonu etkilemiş olmaktadır. Bütün iyonların maksimum olarak

adsorplandığı bir pH değeri ya da aralığı vardır. Genel olarak tipik organik kirleticilerin sudan adsorpsiyonu azalan pH ile artmaktadır [34]

2.4.3.4. Sıcaklık

Adsorpsiyonun endotermik ya da ekzotermik olmasına bağlı olarak sıcaklığın etkisi değişir. Ekzotermik olan adsorpsiyonda sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesi azalır. Adsorpsiyon bir denge işlemi olduğundan sıcaklıktaki küçük değişimler adsorpsiyon olayını çok etkilememektedir [34].

2.4.3.5. Yarışan iyonların varlığı

Adsorpsiyon çözeltisi içerisinde birden fazla çözünmüş madde mevcut ise adsorplanan saf olarak bulunduğu çözeltidekine göre aynı derecede, daha az ya da daha fazla adsorplanabilir. Farklı maddeler birbirinden etkilenmiyorsa tek olduklarındaki adsorpsiyon davranışını sergilerler ya da adsorpsiyon hızı yüksek olan maddeler adsorbanın yüzeyini önceden kapladığından diğerinin adsorpsiyon davranışını değiştirebilirler [34] .

2.4.3.6. Temas süresi

Adsorban ile çözeltinin temas süresi önemlidir. Temas anının başında adsorpsiyon hızı yüksektir ve süre ilerledikçe adsorpsiyon hızında yavaşlama görülür. Adsorpsiyon proseslerinde optimum adsorpsiyon süresinin bulunması endüstriyel atık suların arıtılmasında büyük önem taşımaktadır [34].

2.4.4. Çözeltiden adsorpsiyon

Çözeltilerin adsorbent yüzeyinde tutunması işlemi olan çözeltiden adsorpsiyonda, adsorbent ile etkileşen tanecikler öncelikle katının en aktif merkezine tutunurlar. Bu aktif merkez doyurulduktan sonra katı yüzeyi önce adsorplanan tanecikleri ile bir tabaka halinde kaplanır. Eğer adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyon ise bu tabaka tamamlandığında adsorpsiyonda sonlanır. Eğer adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyon ise ve birinci tabakanın üzerine yeni tabakalar oluşturacak kadar adsorplayıcı adsorplanan etkileşmesi varsa çok tabakalı adsorpsiyon gerçekleşir. Adsorpsiyonun hızı ve miktarı adsorbanın yüzeyinin bir fonksiyonudur. Bunun için, kütlesine oranla yüzey alanı büyük olan maddeler kullanılır. Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltirirse, adsorban daha fazla miktarda madde adsorplayacaktır. Çözeltiden adsorpsiyon için de aynı kural geçerlidir. Çözeltinin adsorpsiyonu, adsorplanacak

maddenin doğasına ve çözelti içerisindeki konsantrasyonuna, sıcaklığa ve pH'a bağlıdır.

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

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (2.2)$$

eşitliğiyle açıklanabilir. Burada;

ΔG° ; serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH° ; entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° ; entropi değişimi (kJ/mol.K)

T ; mutlak sıcaklık (K)

2.4.5. Adsorpsiyon izotermeleri

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözültide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermeleri ile açıklanmaktadır. Gazlar için konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözültülerde ise mg/L, ppm konsantrasyon birimleri kullanılır.

Denel yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermelerini ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem üretilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon için bu eşitliklerden biri ya da birkaçı uygun olmaktadır. En genel kullanım gören izotermier Langmuir ve Freundlich denklemleridir.

2.4.5.1. Langmuir denklemi

Langmuir denklemi kimyasal adsorpsiyon için yazılmış olsa da tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözültiden adsorpsiyon için de geçerlidir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları denge konumunda birbirine eşitlenerek Langmuir denklemine geçilir. Langmuir izoterm bağıntısı denklem 2.3'de görüldüğü gibi ifade edilmektedir. Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen

adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermi denge halini net olarak açıklayamamaktadır.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{\max}} + \left(\frac{1}{q_{\max}} \right) \cdot C_e \quad (2.3)$$

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

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

b ; adsorplananın kapasitesine bağı Langmuir sabiti, (L/mg),

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

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

doğrunun eğimi $\frac{1}{q_{\max}}$ olacaktır. Kayım ise $\frac{1}{b \cdot q_{\max}}$ dir ve b , denge sabitidir [30] .

2.4.5.2. Freundlich denklemi

Heterojen sistemlerde katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için türetilmiştir, çözeltiden adsorpsiyonlar için geçerlidir. Bağntı denklem (2.4)'de gösterildiğı şekildedir.

$$q_e = \frac{x}{m} = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (2.4)$$

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

m ; adsorban miktarı, (g),

x ; adsorplanan madde miktarı, (mg),

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

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

n ; adsorpsiyon yoğunluğunu ifade eden Freundlich sabitidir.

Freundlich sabitleri olan K_F ve n adsorban, adsorplanan ve işlem sıcaklığına özgüdür. q_e ve C_e sırasıyla katıdaki ve sıvıdaki derişimlere karşılık gelir. K_F değeri, öncelikle adsorpsiyon kuvveti ile yakından ilgilidir. C_e ve $1/n$ değerlerinin sabit olduğu durumda yüksek K_F değerleri için q_e adsorplanan miktarda yüksek olur. K_F ve C_e sabitken, $1/n$ değerinin küçük olması, güçlü adsorpsiyon bağlarının varlığına işaret eder. $1/n$ değerinin daha da küçük olması durumunda adsorpsiyon kapasitesi C_e değerinden bağımsız olur ve izoterm eğrisinde sabit bir seviyeye gelir.

q_e değerinin sabit olması, izotermin tersinir olmadığını gösterir. $1/n$ değerinin büyük olması adsorpsiyon bağlarının zayıf olduğunu ifade eder [30, 35].

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

$$\log \frac{x}{m} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.5)$$

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

Doğrunun y eksenini kestiği nokta $\log K_F$ 'yi, eğimi ise $1/n$ değerini verir. Bu $1/n$ değeri yüzeyin heterojenliğini simgeleyen bir faktördür, eğer bu değer sıfıra yakınsa yüzeyin heterojenliğinin fazla olması söz konusudur.

Bu izotermin doğruluğu heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine oranla daha iyidir.

2.4.5.3. İzoterm verilerinin kullanılması

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklanabileceğinin bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler bütün izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe geçirilir ve grafikten korelasyon katsayısı bulunur. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu izoterm o adsorpsiyon için en ideal olandır, ancak; birden fazla izoterm de uygun olabilmektedir.

Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen veriler izoterm eşitliklerine uygulanıp, adsorpsiyonu en iyi açıklayan izotermde yararlanılarak belli bir hacimdeki atık suda bulunan bir kirleticinin, istenilen derişime kadar düşürülmesi için gereken adsorban miktarı bulunabilir [36,37].

2.4.6. Adsorpsiyon kinetiği

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

adsorbanın gözeneklerine doğru hareket eder, bu hareket ise film-kütle transferi veya sınır tabaka difüzyonu olarak isimlendirilmektedir.

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

Adsorpsiyon hızını belirlemek için aşağıdaki eşitlikler kullanılır.

Yalancı birinci derece Lagergren eşitliği:

$$\log\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = -\frac{k_1 \cdot t}{2.303} \quad (2.6)$$

İkinci dereceden hız eşitliği:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k \cdot t \quad (2.7)$$

Ho ve McKay tarafından önerilen yalancı ikinci dereceden hız eşitliği [36,37]:

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 \cdot q_e^2}\right) + \frac{t}{q_e} \quad (2.8)$$

Burada;

k_1 ; Lagergren adsorpsiyon hız sabiti, (dak⁻¹),

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

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

q_t ; herhangi bir t zamanındaki birim adsorban kütle başına adsorbe edilmiş madde

miktarı (mg/g)'nı gösterir. Eşitliklerdeki y değerleri olan $\log\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right)$, $1/(q_e - q_t)$

ve t/q_t x değeri olan t'ye karşı grafiğe geçirilirse k_1 , k ve k_2 değerleri bulunur.

2.4.7. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişim, serbest enerji değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenebilir [38, 39]. Adsorpsiyon olayı sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden gerçekleştiği için, adsorpsiyon sırasındaki serbest enerji değişimi ΔG^0 daima negatif işaretlidir.

Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamda daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyine tutunarak daha düzenli hale geldiğinden, adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi ΔS^0 negatif işaretlidir.

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

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (2.9)$$

eşitliği yazılır.

K_c ; adsorpsiyon denge sabiti,

$$K_c = \frac{C_A}{C_e} \quad (2.10)$$

C_A ; adsorplananın denge derişimi, (mg/L),

C_e ; adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan adsorplananın denge derişimi, (mg/L).

Belli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerji değişimini bulmak için, öncelikle, (2.10) no'lu eşitlikten yararlanılarak adsorpsiyon denge sabiti bulunur ve daha sonra bu değer, (2.9) nolu eşitlikte yerine konularak Gibbs serbest enerji değişimi hesaplanır.

Eşitlik (2.2) ve (2.9)'in birleştirilmesi ile elde edilen Eşitlik (2.11) aşağıdadır.

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (2.11)$$

Bu eşitlik kullanılarak $\ln K_c$ değerlerinin $1/T$ değerlerine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen Van't Hoff doğrusunun eğiminden ΔH^0 değeri bulunur. K_c 'lerden hesaplanan ΔG^0 'ler ve hesaplanan ΔH^0 kullanılarak ΔS^0 değerleri hesaplanır.

2.5. Polimer Kompozitlerde Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

Atık suların arıtılması için adsorpsiyon yönteminin kullanımının artması, farklı özelliklerde adsorban geliştirilmesine yönelik çalışmaları arttırmıştır.

Aktif karbon, kil, organokil, uçucu kül ile adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Son yıllarda ise polimerik malzemelerin adsorban olarak kullanımı ve bunların geliştirilmesi yönünde çeşitli çalışmalar yapılmaktadır.

Bajpai S.K. ve Shrivastava S., aktif karbonlu poli(akrilamid-ko-itakonik asit) polimer kompozit yapıyı kullanarak adsorpsiyon çalışmaları yapmışlardır. Polimeri çözelti

polimerizasyonu tekniği ile sentezlemişlerdir (P(AAm-ko-IA)/AK). Reaksiyonda potasyum persülfatı başlatıcı, N,N'-metilen bisakrilamidi ise çapraz bağlayıcı olarak kullanmışlardır. Adsorban olarak sentezlenen P(AAm-ko-IA)/AK'nun katyonik boyar madde olan metilen mavisini adsorpladığını bulmuşlardır. Metilen mavisi başlangıç konsantrasyonunu 5 mg/L olarak yaptıkları deneyler sonucunda elde ettikleri kinetik verileri, çeşitli kinetik modellere uygulamışlardır. Bunların sonucunda deney sonuçlarının yalancı ikinci dereceden kinetik eşitliğe uyduğunu, ΔG^0 ve ΔH^0 için negatif değerler bularak adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini ve reaksiyonun ekzotermik olduğunu belirtmişlerdir [40].

Zeng X., Fan Y. ve arkadaşları, adsorban olarak kullandıkları makrogözenekli ester gruplarına sahip stiren-ko-divinilbenzen (PDM-1) polimerini süspansiyon polimerizasyonu yöntemi ile sentezlemişlerdir. Daha sonra PDM-1 polimerini Friedel-Crafts kataliz reaksiyonu ile asılı vinil grupları üzerinden çapraz bağlamayı sağlayarak daha geniş yüzey alanına sahip PDM-2 polimerik adsorbanı sentezlemişlerdir. PDM-1 ve PDM-2 üzerine sulu çözeltiden fenol adsorpsiyonu üzerinde çalışmışlardır. Karşılaştırma için makrogözenekli XAD-4 ve AB-8 ticari reçinelerini seçmişlerdir. Diğer adsorbanlara göre PDM-2'nin en iyi adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Kinetik çalışmalar sonucunda PDM-1 ve PDM-2 üzerine fenol adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik eşitliğe uyduğunu, termodinamik hesaplamalardan da adsorpsiyonun ekzotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini bulmuşlardır [41].

Hameed B.H., papaya meyvasının tohumunun katyonik boyar madde olan metilen mavisini adsorplama kapasitesini araştırmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarını 30 °C'de temas süresi, başlangıç konsantrasyonu (50-360 mg/L), pH (3-10), adsorban miktarı (0,05-1,00 g) parametreleri ile incelemiştir. Denge verilerini Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermine uygulamış ve sonuçların Langmuir izotermine daha çok uyduğunu bulmuştur. Adsorpsiyon kinetiği çalışmalarından, metilen mavisinin papaya tohumuna adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik eşitliğe uyduğunu saptamıştır [42].

Hararah, M.A. ve arkadaşları akrilonitril, 1,3-butadien, stiren kopolimerini (ABS), stiren-ko-akrilonitril (SAN), poli(vinil klorür) (PVC), poli(metil metakrilat) (PMMA), poli(tert-bütül akrilat) (ptBA) polimerlerinin sulu çözeltilerden fenol adsorplama kapasitelerini araştırmışlardır. Adsorpsiyon parametreleri olarak

başlangıç fenol konsantrasyonu (20-100 mg/L), pH (3-11), sıcaklık (25-65 °C), karıştırma hızı seçilmiştir. Yaptıkları araştırmada SAN polimerinin adsorpsiyon kapasitesinin diğer polimerlere göre en fazla olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca adsorpsiyon kapasitesinin hem sıcaklık artışı ile hem de karıştırma hızının artışı ile arttığını belirtmişlerdir [43].

McKay G. ve Ho Y.S., bazik mavi 69 ve asit mavi 25 boyar maddelerinin yer kömürü üzerine adsorpsiyonunu yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden hız eşitliklerine uygunluğunu incelemişlerdir. Bazik mavi 69 - yer kömürü sisteminin adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğunu belirterek, adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uyduğunu ve prosesin ekzotermik olduğunu bulmuşlardır [44].

Luo P., Zhang B. ve arkadaşları aktiflenmiş alumina silikat nanotüp üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Adsorpsiyonun büyük oranda, adsorban miktarına, pH'a, başlangıç boyar madde konsantrasyonuna, sıcaklığa ve temas süresine bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Freundlich ve Langmuir izotermelerinin uygunluğunu araştırmışlar ve sonuçların Langmuir izotermine daha uygun olduğunu bulmuşlardır. Yalancı birinci ve ikinci dereceden hız eşitlikleri, Elovich ve tanecik içi difüzyon kinetiklerini incelemiş, sonuçların yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygun olduğunu belirtmişlerdir. Termodinamik hesaplamalardan adsorpsiyon prosesinin endotermik ve kendiliğinden olduğunu bulmuşlardır [45].

Gong J., Chen M., ve arkadaşları, adsorban olarak kullandıkları polistiren reçinelerini divinilbenzeni çapraz bağlayıcı olarak kullanarak süspansiyon polimerizasyonu tekniği ile hazırlamışlardır. Reçinenin polarlığını polimerizasyon sistemine metil metakrilat ya da metakrilat monomerleri katarak ayarlamışlardır. Adsorpsiyon kapasitesini etkileyen parametreler olarak başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, pH ve sıcaklığı incelemişlerdir. Sentezlenen reçinenin gözenek boyutunun ve yüzey alanının adsorpsiyon prosesi üzerinde fazlasıyla etkili olduğunu belirtmişlerdir. Deney sonuçlarının Freundlich izotermine uyduğunu belirtmişlerdir [46].

Huang J., Xu M. ve arkadaşları, metilklorür bağlanmış polistiren'den poli(metil p-divinilbenzen eter) ve poli(fenil p-divinilbenzen eter) polimerik adsorbanlarını sentezlemişlerdir. Sentezledikleri polimerik adsorbanların heksan çözeltisinden fenol adsorpsiyonunu araştırmışlardır [47].

Zhang X., Li A. ve arkadaşları iki farklı ticari reçine üzerine metilen mavisi, reaktif portakal X-GN ve fenol adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Adsorpsiyon prosesine adsorbanın yüzeyine tutunan maddenin boyutu ve gözenek büyüklüğünün etkisi ile Freundlich ve Langmuir izotermine uygunluğunu incelemişlerdir. Yapılan kinetik çalışmalar sonucunda adsorpsiyon mekanizmasının yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uyduğunu belirtmişlerdir [48].

Babel S. ve Kurniawan A. T. pahalı olan aktif karbon yerine çitosan, zeolit gibi düşük maliyetli adsorbanları kullanarak atık sulardan ağır metal adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Çitosanın adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek olduğunu fakat en ucuz adsorbanın da zeolit olduğunu belirtmişlerdir [49].

Tsyurupa P. M., Blinnikova K. Z. ve arkadaşları farklı çapraz bağlanma derecelerine sahip polistiren ağlarını Friedel-Crafts reaksiyonu ile sentezleyip, çözelti ortamından boyar madde adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Suda şişebilen çapraz bağlı polimerik adsorbanların kuru örnekleri için, adsorpsiyon kapasitesinin özgül yüzey alanından bağımsız olduğunu fakat absorbladıkları suyun hacmine bağlı olduğunu belirtmişlerdir [50].

Fernandes N.A., Almeida P.A.C. ve arkadaşları tekstil atık sularının arıtılması amacıyla yer kömürü üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Adsorpsiyon parametreleri olarak farklı boyar madde konsantrasyonu ve sıcaklığı incelemişlerdir. Adsorpsiyon verilerinin izotermine uygulanması sonucunda en iyi sonucun Langmuir izoterminden alındığını ve sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığını belirtmişlerdir. Termodinamik hesaplamalardan yer kömürü üzerine metilen mavisi adsorpsiyonun endotermik ve kendiliğinden olduğunu bulmuşlardır [51].

Nayak S.P. ve Singh K.M. doğada bol bulunan ve ucuz olan kilin fenol adsorplama kapasitesini araştırmışlardır. Adsorpsiyon kapasitesinin tanecik boyutu, pH ve sıcaklık ile değişimini incelemişlerdir. Fenolün kil üzerine adsorpsiyonun en iyi Langmuir izotermine uyduğunu ve sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin artmasında dolayı prosesin endotermik olduğunu belirtmişlerdir. Gibbs serbest enerjisinin negatif olması nedeniyle adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini söylemişlerdir [52].

Almeida P.A.C., Debacher N.A. ve arkadaşları montmorillonit kili üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Başlangıç boyar maddesi konsantrasyonu,

adsorban miktarı, pH, sıcaklık ve temas süresinin adsorpsiyon kapasitesine etkisini incelemişlerdir. Sonuçları Langmuir ve Freundlich izotermine uygulamış ve Langmuir izotermine daha uygun olduğunu belirtmişlerdir. Yalancı birinci ve ikinci dereceden hız eşitlikleri ile tanecik içi difüzyon mekanizmasını uygulamış ve en iyi sonucun yalancı ikinci dereceden hız eşitliğinden alındığını söylemişlerdir. Termodinamik hesaplamalar sonucunda prosesin endotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini bulmuşlardır [53].

3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

3.1.1. Sodyum montmorillonit (Na MMT)

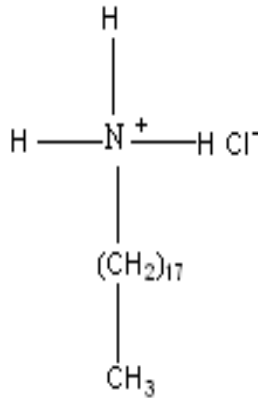
İki farklı Na MMT kullanılmıştır.

a) Organokillerin hazırlanmasında kullanılan 145 meşdeğer/100 g KDK'lı kil Nanocor PGW'dan temin edilmiştir.

b) Organokillerin hazırlanmasında kullanılan Cloisite (Na MMT), Southern Clay Products'tan temin edilmiştir. KDK 92,6 meşdeğer/100 g, yüzey alanı 750 m²/g'dan büyüktür.

3.1.2. Oktadesil amin (ODA)

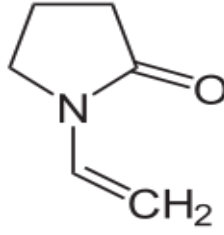
Oktadesil amin, alifatik bir amindir, formülü C₁₈H₃₉N ve molekül ağırlığı 269.52 g/mol'dür. Oktadesil amonyum klorür eldesinde kullanılmıştır. Merck A.G. ürünü olup saflaştırılmadan kullanıldı. (E.N = 52-56 °C)



Şekil 3.1 : Oktadesil amonyum klorür yapısı

3.1.3. N-vinilpirolidon

N-vinilpirolidon, kapalı formülü C₆H₉NO ve molekül kütlesi 111,14 g/mol, yoğunluğu 1,04 g/ mL ve kaynama noktası 92-95 °C olan, sarımtırak renge sahip bir monomerdur. Saflığı ≥% 97.0 (GC) seviyesinde olup, Fluka ürünüdür.

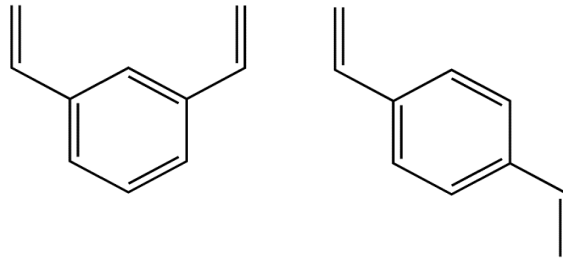


Şekil 3.2 : N-vinilpirolidon yapısı

3.1.4. Divinil benzen (DVB)

Divinilbenzen, benzen halkası ve bu halkaya meta ve para konumlarından bağlı vinil gruplarını içermektedir. Kapalı formülü $C_{10}H_{10}$, molekül kütlesi 130,19 g/mol, yoğunluğu 0,912 g/ mL ve kaynama noktası 195 °C olan, şeffaf renkte monomerdur. Saflığı % 55 olup, Aldrich ürünüdür.

Polimerizasyon reaksiyonunda çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır.

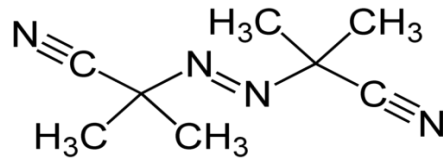


Şekil 3.3 : m-divinilbenzen p-divinilbenzen

3.1.5. Azobisisobütironitril (AIBN)

Azobisisobütironitril; 2,2'-Azobis(2-metilpropiyonitril) olarak da adlandırılan kimyasal, polimerizasyon reaksiyonunda radikal başlatıcı olarak kullanılmıştır.

Kapalı formülü $C_8H_{12}N_4$, molekül kütlesi 164.21 g/mol ve beyaz kristal görünümünde olan kimyasaldır. Isıtıldığında bozunur ve azot gazı ile iki tane radikalik yapı oluşturur.



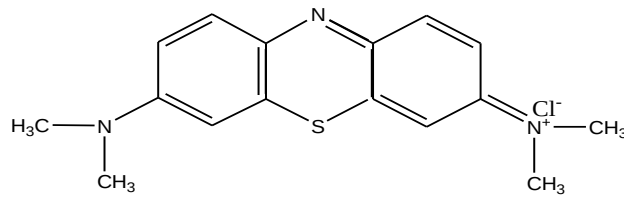
Şekil 3.4 : Azobisisobütironitril yapısı

3.1.6. Etil alkol (C_2H_5OH)

% 96'lık çözeltisi, Merck A.G. ürünü olup, polimerizasyon reaksiyonunda çözücü olarak kullanıldı.

3.1.7. Metilen mavisi

Metilen mavisi, $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$ molekül formülüne ve 373.91 gr/mol molekül kütlesine sahip kimyasal adı tetrametil tiyoin klorür olan ve bazik mavi 9, 3,7-Bis(dimetilamino)-fenazo tiyonyum klorür trihidrat olarak da adlandırılan etanolde ve kloroformda kolay çözünen ve suyu kuvvetle tutma özelliği olan katyonik bir tiyazin boyasıdır. 25 °C’de sudaki çözünürlüğü 50 g/L olup erime noktası 192 °C ve UV spektrofotometresi için maksimum dalga boyu değeri ($\lambda_{maks.}$) 664 nm’dir. Yükseltgenmiş hali karakteristik mavi renge sahip olup Şekil 3.5’te moleküler yapısı verilmiştir.



Şekil 3.5 : Metilen mavisinin moleküler yapısı

3.1.8. Hidroklorik asit (HCl)

% 37 lik çözeltisi, Merck A.G. ürünü olup, oktadesil amonyum klorür tuzunun sentezi ve pH ayarlamalarında kullanıldı.

3.1.9. Sodyum hidroksit (NaOH)

Merck A.G. ürünü olup, pH ayarlamaları için kullanıldı.

3.2. Kullanılan Cihazlar

3.2.1. Magnetik karıştırıcılı ısıtıcı

Kil-su süspansiyonunun ve oktadesil amonyum klorür sentezinin 80 °C’de gerçekleştirilmesinde, AIBN’in etanolde çözülmesinde, sentezlenen çapraz bağlı polimerik nanokompozitlerin saf su ile yıkanarak reaksiyona girmeyen maddelerin ortamdan uzaklaştırılması işleminde ve metilen mavisi adsorpsiyon deneylerinde kullanıldı. Wise Stir marka olan bu cihazın maksimum karıştırma hızı 1500 dev./dak.’dır ve maksimum olarak 300 °C’ye kadar ısıtma işlemlerini gerçekleştirir.

3.2.2. Sepetli ısıtıcı

Kil – su süspansiyonunun ve oktadesil amonyum klorür karışımının 80 °C’ye ısıtılmasını sağlamak amacıyla kullanıldı.

Elektromag marka olan bu cihaz maksimum 300⁰C'ye kadar ısıtma işlemini gerçekleştirir.

3.2.3. Sepetli magnetik ısıtıcılı karıştırıcı

Çapraz bağlı polimerik nanokompozit yapının sentezlenmesi reaksiyonunda geri soğutucu ile beraber kullanıldı. Karıştırma ve ısıtma hızı sırasıyla 300 dev./dak. ve % 20 olarak seçilmiş olup, % 20 ısıtmada sıcaklık 80 ⁰C'de sabitlenmiştir. Wise Stir marka olan bu cihazın maksimum karıştırma hızı 1500 dev./dak.'dir ve maksimum 300 ⁰C'ye kadar ısıtma işlemlerini gerçekleştirir.

3.2.4. Mekanik karıştırıcı

Kil-su süspansiyonunun ve oktadesil amonyum klorür karışımının 80⁰C'ye ısıtılması sırasında karıştırma işlemini gerçekleştirmek için kullanıldı. IKA marka olan bu cihazın maksimum karıştırma hızı 2400 dev./dak.'dir.

3.2.5. Santrifüj

Adsorban olarak kullanılan PPVP ve nanokompozitlerinin metilen mavisi çözeltisinden ayrılması işleminde kullanılmıştır. Biosan marka olan bu cihaz, 3000 dev./dak. hıza ulaşabilmektedir.

3.2.6. pH metre

Thermo Orion marka pH metre adsorpsiyon çözeltisinin pH'ının 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri ile ayarlanması sırasında kullanıldı.

3.2.7. Vakum pompası

Kilin modifikasyonu işleminde reaksiyona girmeyen, artık oktadesil amonyum klorür tuzunun ayrılması için süzme işleminde KNF marka vakum pompası kullanıldı.

3.2.8. Etüv

250 ⁰C'ye kadar ısıtma kapasiteli Heraeus marka olup modifikasyon işleminden sonra killerin 60 ⁰C'de kurutulmaları aşamasında kullanıldı.

3.2.9. Mekanik öğütücü

Arnica marka olan bu cihaz modifiye edilmiş kuru kil örneklerini ve PVPP nanokompozit örneklerini toz haline getirmek için kullanıldı.

3.2.10. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR)

PPVP nanokompozit örneklerinin FTIR ölçümleri yapılarak, gerçekleştiğini varsaydığımız sentezin doğrulaması yapıldı. Kullanılan FTIR cihazı ATRP özelliğine sahip olup Perkin Elmer markadır.

3.2.11. Ultraviyole/görünür bölge spektroskopisi (UV/GB)

Metilen mavisinin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyunun belirlenmesinin tespitinde ve adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır. PG marka T80 modelinde olan cihaz kullanıldı.

3.2.12. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

PPVP nanokompozit örneklerinin DSC ölçümleri yapılarak, örneklerin ısı özellikleri incelendi. Kullanılan cihaz Perkin Elmer markadır.

3.2.13. Termal gravimetrik analiz (TGA)

PVPP nanokompozit örneklerinin TGA ölçümleri yapılarak, örneklerin sıcaklıkla kütle kaybı incelendi. Kullanılan cihaz EXSTAR markadır.

3.3. Deneysel Yöntem

İki çeşit MMT, 3.3.1.'de anlatıldığı şekilde modifiye edildi ve organokiller (OK) hazırlanmış oldu. Çapraz bağlı PVP'lerin yerinde polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmesi aşamasında bu iki çeşit OK reaksiyona katılarak PVPPNK örnekleri ve kil içermeyen PVPP örneği hazırlandı. PVPP ve PVPPNK örneklerinin FTIR, DSC ve TGA analizleri yapılarak örneklerin karakterizasyonu doğrulandıktan sonra adsorpsiyon kapasiteleri ve kinetikleri incelendi.

3.3.1. Organomontmorillonitlerin hazırlanması

Organomontmorillonitler, Na MMT örneğinin kuaterner alkil amonyum tuzu olan oktadesil amonyum klorür ile iyon değişim tepkimesine girmesi sonucu sentezlenmiştir. Katyonik yüzey aktif madde için seçilen mol oranı ile modifikasyon gerçekleştirilmiştir. Kil örneğinin kütlece % 4 olarak sudaki karışımı hazırlandı ve ısıtıcıli magnetik karıştırıcıda 80⁰C sıcaklığa ulaşması sağlandı. Oktadesil aminin, % 37'lik HCl çözeltisi ve su ile oluşturduğu çözelti de ısıtılarak 80⁰C sıcaklığa geldiğinde bu iki karışım cam reaktöre alındı. Sepetli ısıtıcıda 80⁰C sıcaklıkta,

mekanik karıştırıcı ile kuvvetli şekilde 1 saat süre ile karıştırıldı. Oluşan beyaz çökelek vakum süzme ile ayrılıp, cam reaktöre konulan 400 mL 80°C sıcaklıktaki suyun içerisine ilave edildi. Karışım mekanik karıştırıcı ile kuvvetli şekilde 1 saat süre ile karıştırıldı. Artık oktadesil amonyum klorür tuzunu ayırmak için bu işlem iki kez tekrarlandı. Daha sonra oluşan organokil (OK) süzülüp 60°C sıcaklığa ayarlanmış olan etüvde kurutularak, mekanik öğütücüde toz haline getirildi.

3.3.2. Çapraz bağlı polivinilpirolidon nanokompozitlerinin hazırlanması

Belirlenen kütlede AIBN tartıldı, belirlenen hacimdeki etanolün ilavesiyle ısıtıcıli magnetik karıştırıcıda hafifçe ısıtılarak çözüldü. Daha sonra AIBN-etanol çözeltisi 250 mL'lik üç boyunlu cam reaktöre alınıp, belirlenen kütlede tartılmış olan organokil ilave edildi. Bu karışım sepetli ısıtıcıli magnetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 30 dak. karıştırıldı. 5 mL N-vinilpirolidon monomeri ilave edildi ve 10 dakika karıştırıldıktan sonra belirlenen hacimde divinilbenzen eklendi. Karışım toplam 1,5 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra geri soğutucu altında ısıtma işlemine başlandı. Sıcaklık 80°C olacak şekilde % 20 ısıtma hızına ayarlanıldı ve 80°C'ye 30 dakikada ulaşıldı. 80°C sıcaklığa ulaştıktan yaklaşık 1,5 saat sonra jelleşme gözlemlendi ve 2 saatin sonunda reaksiyona hafifçe ısıtılmış olan belirlenen hacimde etanol ilave edildi. Etanol ilavesinden sonra reaksiyon 4 saat daha devam ettirildi ve ısıtma işlemi başladıktan sonra reaksiyon toplam 6 saat sürmüştü. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra, elde edilen ürün reaksiyon balonunda 1 gece bekletildi. Daha sonra numune saf su yardımıyla cam behere alındı ve oda sıcaklığında 2 saat 300 dev./dak.'de karıştırıldı. Numune süzgeç kağıdına süzülüp ve tekrar saf suyla cam behere alınarak yıkandı. Bu işlem 3 kez tekrarlandı. Böylece hem reaksiyona girmemiş maddeler ortamdan ayrılmış oldu, hem de çapraz bağlanamayıp lineer homopolimer olarak oluşan kısım, suda çözünerek örnekten uzaklaştırılmış oldu. Süzgeç kağıdında toplanan numune laboratuvar koşullarında kurutuldu ve öğütülerek saklandı.

3.3.3. Örneklerin karakterizasyonu

3.3.3.1. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR)

Moleküllerin IR ışınlarını (0,78 – 1000 µm dalga boylu veya 12800 – 10 cm⁻¹ dalga sayılı) absorpsiyonuyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır. Moleküler maddeler için infrared absorpsiyon, emisyon ve

yansıma spektrumları; spektrumların, moleküllerin bir titreşim veya dönme enerji seviyesinden ötekine geçişleriyle sağlanan enerjideki çeşitli değişimlerden kaynaklandığı varsayımıyla açıklanır. Fourier matematiksel modelleme yöntemiyle dalga sayıları belirlenir. Bu yöntemle, moleküllerin fonksiyonel grupları belirlenerek analiz gerçekleştirildi.

3.3.3.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Sıcaklık veya zamana bağlı olarak malzemede oluşan enerji değişimini ölçen bu cihaz ile maddelerin ısı özelliklerinin belirlenmesi, sayısal analiz, hammadde kalite kontrolleri, kinetik ve termodinamik çalışmalar yapılmaktadır. Hazırlanan numunelerin analizleri yapıldı ve ısı özellikleri karşılaştırıldı.

3.3.3.3. Termal gravimetrik analiz (TGA)

TGA malzemede sıcaklığa bağlı olarak meydana gelebilecek kütle kaybını (örneğin ayrışmadan ya da kurumadan dolayı) ya da kütle kazanımını (oksitlenmeden dolayı) belirlemek için kullanılır. PVPPNK örneklerinin analizi yapılarak, sentez sırasında katılan OK'lerin PVPPNK örneklerinin içinde yüzde olarak ne kadar kaldığının belirlenmesinde kullanıldı.

3.3.3.4. Ultraviyole/görünür bölge analizi (UV/GB)

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi 160-780 nm dalga boyları arasındaki ışığın b ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (A) ölçümüne dayanır. Bu absorpsiyon daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır, bunun sonucu olarak moleküler absorpsiyon spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır. UV/GB spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin analizinde kullanılmaktadır.

Adsorpsiyon deneyleri UV/GB analizleri yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

Boyar madde çözeltisi olarak kullanılan metilen mavisinin sudaki çözeltisinin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyunu saptamak üzere, hazırlanan 100 mg/L'lik metilen mavisi çözeltisinden 5, 10, 20, 40, 60, 80 ve 90 mg/L' lik çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan çözeltilerin, referansları su olmak üzere 400-700 nm dalga boyları arasında absorpsiyon spektrumları alındı ve bu spektrumlarda 664 nm'de bir pik gözlemlendi. Farklı derişimlerdeki bu çözeltilerin üst üste çizilen absorpsiyon

spektrumlarından, maksimum absorbans veren dalga boyunun 664 nm olduğu gözlemlendi ve adsorpsiyon deneyleri 664 nm dalga boyunda gerçekleştirildi.

3.3.3.5. Adsorpsiyon deneyleri

1 g metilen mavisi distile suda çözüldü ve 1000 mg/L'lik stok çözeltisi hazırlandı. Stok çözeltiden 40, 80 ve 120 mg/L'lik çözeltiler hazırlandı. pH ayarlamaları için 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl çözeltileri kullanıldı.

Adsorpsiyon deneyleri kesikli denge metodu ile gerçekleştirildi. Konsantrasyonu belli metilen mavisi çözeltisinden 100 mL alınıp içine 0,05 g adsorban konarak sıcaklık kontrollü karıştırıcıda 1000 dev./dak.'de karıştırıldı. Adsorbanın bulunduğu zaman başlangıç olarak alınmak üzere belli zaman aralıklarında örnekler alınmak suretiyle adsorpsiyon deneyleri yapıldı. Belli zaman aralıklarında alınan örnekler 2500 dev./dak.'da santrifüjlenerek adsorban çöktürüldü, metilen mavisi çözeltisinden alınan konsantrasyonu belli örnekler UV/GB Spektrofotometrede ölçüm yapılabilecek seyreltikliğe getirilerek 664 nm dalga boyunda adsorpsiyon ölçümleri ile adsorplanan metilen mavisi miktarları belirlendi. Deneyler adsorpsiyon kapasitesinin sabit değere ulaştığı zamana kadar sürdürüldü.

Bu ölçülen sonuçlar mg/L olarak adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan metilen mavisi derişimi (C_e) olarak alındı. Başlangıç çözeltisindeki metilen mavisi miktarından, adsorplanmayan metilen mavisi miktarı (C_e) çıkarılarak adsorplanan metilen mavisi miktarı bulundu (C_A).

DeneySEL verilerden adsorplanan metilen mavisi kütlesinin mg olarak, kullanılan adsorban kütlesine g biriminden bölünmesiyle t anındaki adsorpsiyon kapasitesi değerleri (q_t ; mg/g) hesaplandı.

Sıcaklığın adsorpsiyon karakteristikleri üzerindeki etkisi adsorpsiyon izotermelerinin 30, 40, 50 °C sıcaklıklarda belirlenmesi ile tesbit edildi.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada 92,6 ve 145 meşdeğer/100 g KDK kapasiteli, iki çeşit Na MMT kullanılmıştır: MMT (92,6) ve MMT (145). Bu killer oktaadesil amonyum ile Bölüm 3.3.1.'de verilen yöntemle organokil haline getirilmiştir: OK (92,6) ve OK (145).

Bu organokiller kullanılarak Bölüm 3.3.2.'de verilen yöntemle PVPP çapraz bağlı nanokompozitler hazırlanmıştır. Örneklerde OK yüzdesi % 5 ve % 10 olarak alınmıştır. Örneklerin tanımlamaları OK yüzdesi ile KDK değerini ifade edecek şekilde yapılmıştır (Örneğin % 5 OK içeren 145 KDK'lı PVPP örneği için "PVPP-OK/5 (145)").

Nanokompozitlerin adsorpsiyon deneylerindeki farklarını belirlemek için referans olarak Bölüm 3.3.2.'de verilen yöntem OK kullanılmadan yapılarak çapraz bağlı kilsiz PVPP örneği de sentezlenmiştir.

Hazırlanan örneklerin FTIR, DSC ve TGA karakterizasyonları yapılarak sentezlenen örnek tanımlanmıştır.

Bu örneklerin adsorpsiyon deneyleri her birinden 0,05 g alınarak Bölüm 3.3.3.5.'de verilen yöntemle 40 mg/L konsantrasyondaki metilen mavisi çözeltisinden 30 °C'de yapılmıştır. Veriler q_t -t grafikleri ile gösterilmiştir.

Kil ve organokiller ile PVPP ve PVPP nanokompozit örneklerinin ne kadar metilen mavisi adsorpladığı bulunduktan sonra adsorpsiyon hızının 1. ve 2. dereceden hız denklemlerine uygulanabilirliği araştırılmıştır.

PVPP-OK/10 (92,6) örneğinden 0,01, 0,03 ve 0,05 g miktarlarda alınıp 40 mg/L konsantrasyondaki metilen mavisi çözeltisinden 30 °C'de adsorpsiyon deneyleri yapılarak adsorban miktarının adsorpsiyon kapasitesine etkisi araştırılmıştır.

PVPP-OK/10(92,6) örneğinin 0,05 gramı 40 mg/L konsantrasyondaki metilen mavisi çözeltisinde kullanılarak 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Bu deney sonuçlarından adsorpsiyon Gibbs serbest enerjisi, adsorpsiyon entalpisi, adsorpsiyon entropisi, adsorpsiyon denge sabiti ve aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. 0,05 g PVPP-OK/10 (92,6) örneğinin 40, 80, 120 mg/L

konsantrasyondaki metilen mavisi çözeltisinden adsorpsiyonu deneyleri 30 °C’de yapılarak sonuçlar, Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermlerine uygulanmıştır.

4.1. PVPP Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu

4.1.1. FTIR analiz sonuçları

MMT (92,6), MMT(145), OK (92,6), OK (145), ODA ve sentezlenen PVPP ve PVPPNK örneklerinin FTIR analizleri yapılmıştır. FTIR analiz sonuçları 4 taramanın ortalaması olarak alınmıştır.

Numunelerin karakteristik piklerinin sonuçları Çizelge 4.1 ve 4.2’de, spektrumları ise EK 1-10’da verilmiştir.

Çizelge 4.1: Ham kil, organokil ve oktadesil amin numunelerinin bağ türlerine göre FTIR analiz sonuçları

Örnek Adı	Bağ Türü	Pik (cm ⁻¹)
MMT (92,6)	-Si-O-	991,26
MMT (145)	-Si-O-	988,24
OK (92,6)	-Si-O-	1001,76
	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	2924,72 – 2850,71
OK (145)	-Si-O-	999,12
	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	2920,21 – 2850,37
ODA	-C-H-	2955,10
	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	2916,27 – 2848,45

MMT (92,6) ve MMT (145) numunelerinde, kilin –Si-O- bağlarına ait karakteristik piki 990 cm⁻¹ civarında gözlenmiştir. Oktadesil amin kullanılarak sentezlenen OK (92,6) ve OK (145) numunelerinde ise –Si-O- bağına ait pikin yanında oktadesil amine ait olan uzun alkil grubunun -CH₂-CH₂-CH₂- pikleri de gözlenmiştir.

Bu sonuçlara göre MMT (92,6) ve MMT (145) killerinin modifikasyonlarının gerçekleştiğini söyleyebiliriz.

Lineer homopolivinilpirolidon (PVP) numunesinin FTIR spektrum sonuçları ile çapraz bağlı PVPP numunesinin spektrum sonuçlarının aynı olduğu, farklı pik gözlenmediği bilinmektedir [26].

Çizelge 4.2 : PVP, PVPP ve PVPPNK numunelerinin bağ türlerine göre FTIR analiz sonuçları

Örnek Adı	Bağ Türü	Pik (cm ⁻¹)
PVP	-C-H-	2956,83
	-N-C=O	1645,86
PVPP	-C-H-	2921,09
	-N-C=O	1667,08
PVPP- OK/5 (92,6)	-C-H-	2922,33
	-N-C=O	1667,08
PVPP-OK/10 (92,6)	-C-H-	2922,77
	-N-C=O	1660,99
PVPP-OK/5 (145)	-C-H-	2924,35
	-N-C=O	1686,22
PVPP-OK/10 (145)	-C-H-	2922,76
	-N-C=O	1659,70

PVP, PVPP ve PVPPNK numunelerinin spektrumları incelendiğinde, bütün numunelerin spektrumlarında polimerizasyonun gerçekleştiği vinil gruplarına ait -C-H- pikleri ve n-vinilpirolidon yapısındaki alifatik amit bağına ait -N-C=O- pikleri, beklenen yerlerinde ve beklenen pik büyüklüklerinde gözlenmektedir.

Bu sonuçlara göre sentezi planlanmış olan numunelerin, reaksiyonlarının başarılı şekilde gerçekleştiği anlaşılmaktadır.

PVP ve PVPP numunelerinin nem çekici özelliğinin olduğu bilinmektedir [26]. Spektrum sonuçlarına göre su molekülüne ait 3600 cm⁻¹ civarındaki yayvan -OH piki, bütün numunelerde gözlemlenmektedir.

4.1.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre analiz sonuçları

PVPP ve PVPPNK örneklerinin ısı özelliklerini incelemek için DSC analizleri yapılmıştır. Analizler, -10⁰C - 300⁰C sıcaklık aralığında 10⁰C/dak. hızla azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.

PVPP ve PVPPNK örneklerinde 130⁰C civarında camsı geçiş sıcaklığına (T_g) ait omuz şeklinde pikler gözlemlenmiştir. Bu piklerin analiz hesaplamalarından T_g değerleri bulunmuştur. Lineer PVP numunesinin T_g sıcaklığı 100⁰C olarak bulunmuştur [54]. Çapraz bağlanmanın camsı geçiş sıcaklığını yükselttiği

bilinmektedir. Bu nedenle 130⁰C civarındaki Tg sonuçları, çapraz bağlanmayla sıcaklığın arttığını desteklemektedir. OK içermeyen PVPP numunesinin Tg sıcaklığı, PVPPNK numunelerinin Tg sıcaklıklarından 1-2⁰C daha yüksektir. PVPPNK numunelerinin Tg sıcaklıkları ise birbirleriyle uyumlu sonuçlar vermiştir.

Sonuçlar Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3 : PVPP ve PVPPNK numunelerinin DSC analiz sonuçları

Örnek Adı	Tg (⁰ C)
PVPP	132,04
PVPP - OK/5 (92,6)	130,93
PVPP - OK/10 (92,6)	131,14
PVPP - OK/5 (145)	130,78
PVPP - OK/10 (145)	130,43

4.1.3. Termal gravimetrik analiz sonuçları

PVPPNK numuneleri nanokompozit yapı olarak oktadesil amin ile modifiye edilmiş kil içermektedirler. Kil yakıldığı zaman yapısındaki su uzaklaşmaktadır ve kömürleşerek kütlesinin büyük çoğunluğunu korumaktadır. Bu nedenle, sentez sırasında kattığımız OK’lerin ne kadarının PVPPNK numunelerinin içerisinde kaldığını öğrenebilmek için TGA analizleri gerçekleştirildi.

Analizler 25 - 900⁰C sıcaklık aralığında 10⁰C/dak. hızla gerçekleştirilmiştir.

Analiz sonuçları, OK’lerin çapraz bağlı PVPP numunelerinin yapısında kaldığını, PVPPNK numunelerinin başarılı şekilde sentezlendiğini göstermektedir. Sonuçlar Çizelge 4.4’de, termogramlar ise EK 11-15’de verilmiştir.

Çizelge 4.4 : PVPP ve PVPPNK numunelerinin TGA analiz sonuçları

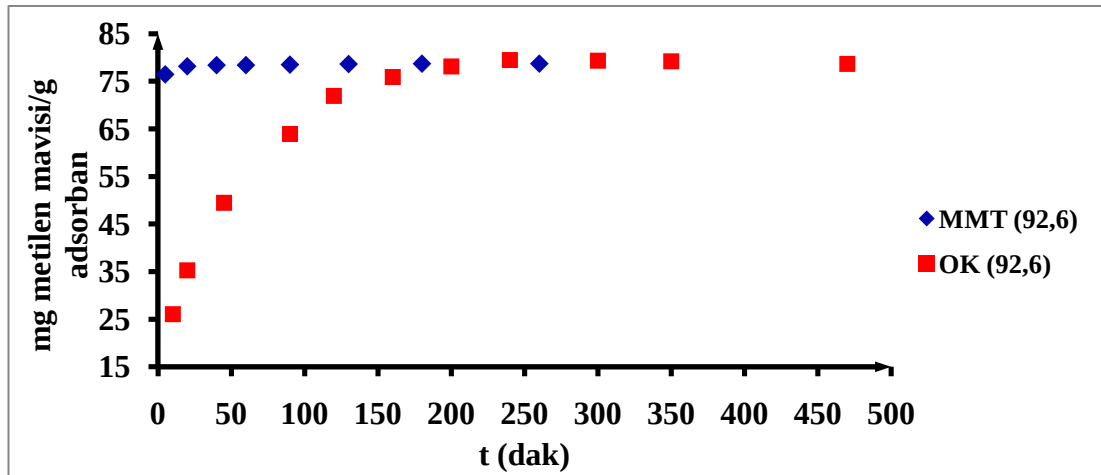
Örnek Adı	Sıcaklık (⁰ C)	% TG
PVPP	830,0	2,3
PVPP - OK/5 (92,6)	840,8	6,9
PVPP- OK/10 (92,6)	834,9	11,5
PVPP- OK/5 (145)	837,2	4,1
PVPP - OK/10 (145)	840,4	8,5

4.2. Adsorpsiyon Deneyleri

4.2.1. Adsorpsiyon kapasitesinin incelenmesi

4.2.1.1. Sabit sıcaklık, sabit boyar madde konsantrasyonu ve sabit adsorban miktarı için farklı örneklerin karşılaştırılması

MMT (92,6), MMT (145), OK (92,6), (OK 145), PVPP ve PVPPNK örneklerinden 0,05 g kullanılarak, 40 mg/L konsantrasyondaki metilen mavisi çözeltisinden adsorpsiyon deneyleri 30°C'ta yapıp, veriler q_t -t grafikleri ile gösterilmiştir. Adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılabilir olması için, örneğin MMT (92,6) ve OK (92,6) numunelerinin grafikleri üst üste çizdirilmiştir.



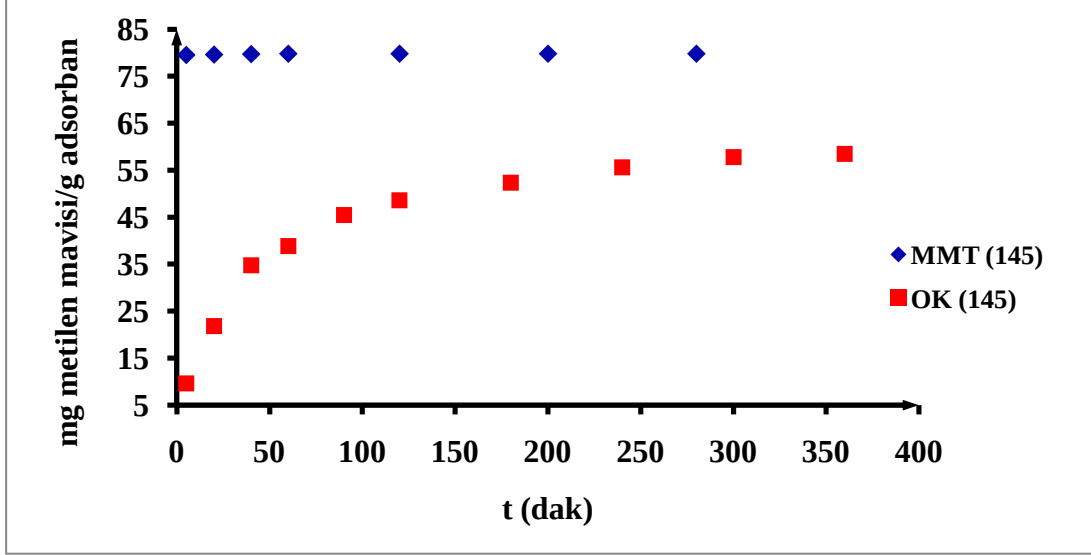
Şekil 4.1 : MMT ve OK (92,6) örnekleri üzerine adsorplanan metilen mavisinin zamanla değişimi (Başlangıç boyar madde derişimi=40 mg/L, pH=5,40, örnek kütlesi=0,05 g, T=30°C).

Buna göre, KDK değeri 92,6 olan ham kil ve organokil numuneleri karşılaştırıldığında, her ikisinin de adsorpsiyon kapasitelerinin 80 mg/g civarında olduğu görülmektedir. Fakat OK (92,6) örneğinin modifikasyonunun sonucu olarak, zamanla dengeye gelme süresinin arttığı gözlemlenmektedir (Şekil 4.1).

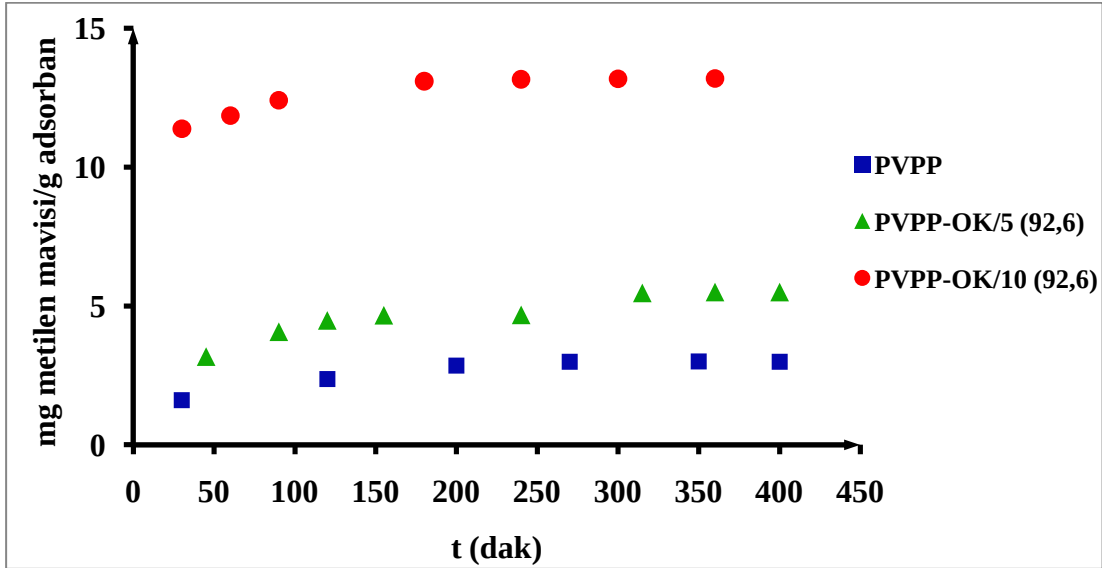
KDK 145 olan kil için yukarıdakine benzer inceleme ile MMT (145) ve OK (145) numuneleri karşılaştırıldığında, MMT (145) örneğinin adsorpsiyon kapasitesi 80 mg/g civarında olmasına rağmen modifikasyon sonucunda OK (145) numunesinin adsorpsiyon kapasitesi 60 mg/g'a düşmüştür ve bu örneğin dengeye gelme süresi artmıştır (Şekil 4.2).

Organokil içermeyen PVPP örneğinin adsorpsiyon kapasitesi 3 mg/g seviyesinde iken % 5 ve % 10 oranlarında OK (92,6) içeren PVPP örneklerinin adsorpsiyon

kapasiteleri sırasıyla 6 mg/g ve 13 mg/g seviyelerine yükselmiştir. PVPP'yi nanokompozit haline getirmekle adsorpsiyon kapasitesinin artması sağlanmıştır (Şekil 4.3).



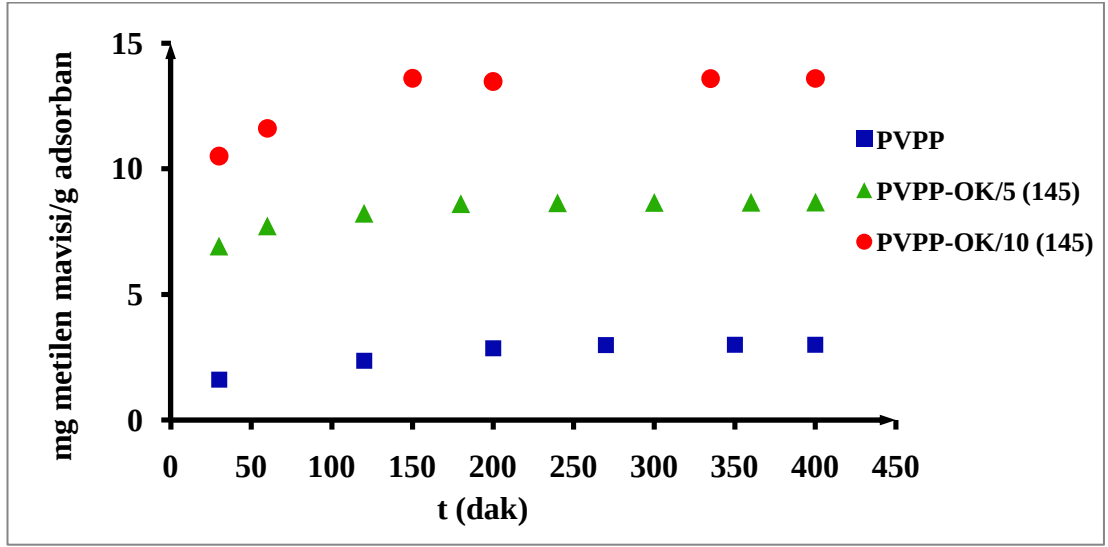
Şekil 4.2 : MMT ve OK (145) örnekleri üzerine adsorplanan metilen mavisinin zamanla değişimi (Başlangıç boyar madde derişimi=40 mg/L, pH=5,40, örnek kütlesi=0,05 g, T=30⁰C).



Şekil 4.3 : PVPP, PVPP-OK/5 (92,6) ve PVPP-OK/10 (92,6) örnekleri üzerine adsorplanan metilen mavisinin zamanla değişimi (Başlangıç boyar madde derişimi= 40 mg/L, pH=5,40,örnek kütlesi=0,05 g, T=30⁰C).

Benzer inceleme KDK 145 olan MMT içeren örnekte yapıldığında, organokil içermeyen PVPP örneğinin adsorpsiyon kapasitesi 3 mg/g seviyesinde iken % 5 ve % 10 oranlarında OK (145) içeren PVPP örneklerinin adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 7 mg/g ve 13 mg/g seviyelerine yükseldiği görülmüştür.

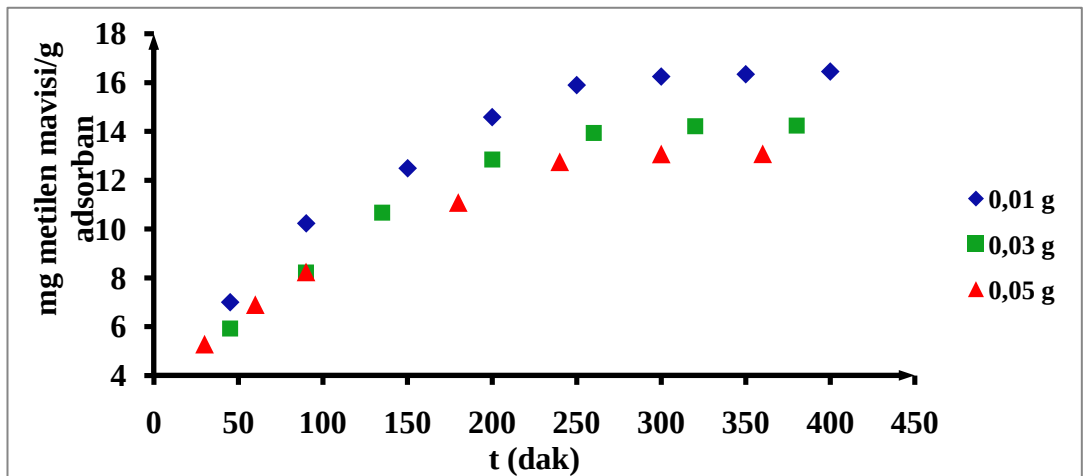
PVPPNK örneklerinde adsorpsiyon kapasitelerinin, PVPP'ye göre arttığı gözlemlenmektedir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4 : PVPP, PVPP-OK/5 (145) ve PVPP-OK/10 (145) örnekleri üzerine adsorplanan metilen mavisinin zamanla değişimi (Başlangıç boyar madde derişimi= 40mg/L, pH=5,40, örnek kütlesi=0,05 g, T=30⁰C).

Örneklerin adsorpsiyon kapasitelerinin zamanla değişimi belirlendikten sonra PVPP-OK/10 (92,6) numunesi seçilip adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden olan adsorban miktarı, boyar madde çözeltisinin konsantrasyonları ve sıcaklık etkilerinin adsorpsiyon kapasitesini nasıl değiştirdiği incelenmiştir.

4.2.1.2. Sabit sıcaklık ve sabit boyar madde konsantrasyonunda adsorban miktarı değişiminin adsorpsiyon kapasitesine etkisi

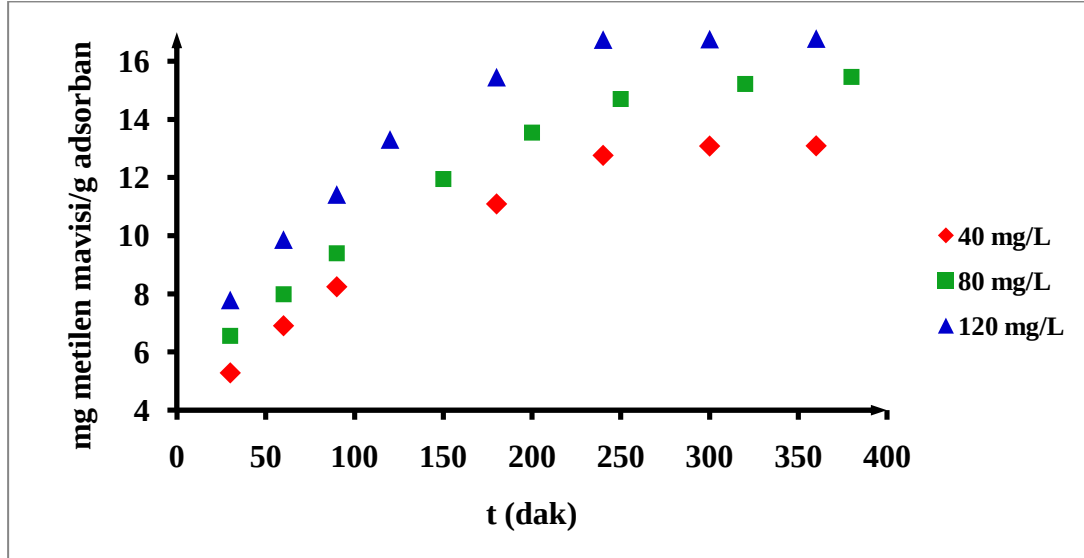


Şekil 4.5 : PVPP-OK/10 (92,6) örneğinin farklı kütleleri üzerine adsorplanan metilen mavisinin zamanla değişimi (Başlangıç boyar madde derişimi= 40mg/L, pH=5,40, Sıcaklık= 30⁰C)

Şekil 4.5’de PVPP-OK/10 (92,6) numunesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonun 0,01 g, 0,03 g ve 0,05 g adsorban kütlelerindeki adsorpsiyonunun zamanla değişim grafiği verilmiştir. Bu grafiğe göre adsorban kütlesi azaldıkça beklenildiği gibi adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir.

4.2.1.3. Sabit sıcaklık ve sabit adsorban miktarında başlangıç boyar madde konsantrasyonunun adsorpsiyon kapasitesine etkisi

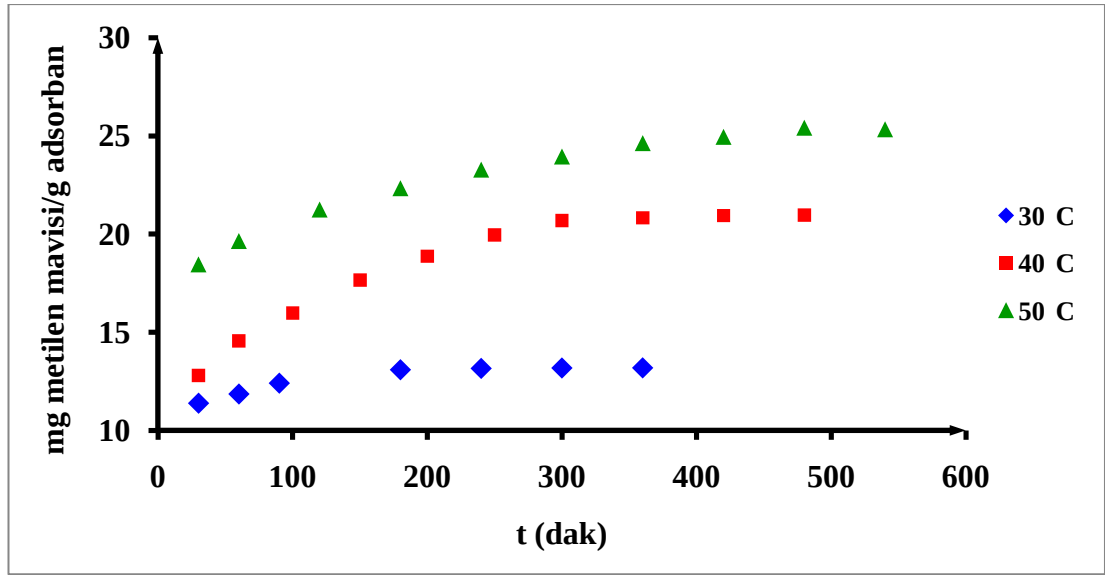
Sıcaklık, adsorban miktarı ve pH sabit kalmak üzere PVPP-OK/10 (92,6) örneğinin yüzeyine farklı derişimlerdeki metilen mavisi çözeltilerinin adsorpsiyonunun zamanla değişimi grafiği Şekil 4.6’da verilmiştir. Metilen mavisi konsantrasyonu 40 mg/L’den 120 mg/L’ye arttıkça, adsorpsiyon kapasitesinin de 13 mg/g’dan 17 mg/g’a arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.6 : Farklı metilen mavisi konsantrasyonlarında PVPP-OK/10 (92,6) örneği üzerine adsorplanan metilen mavisinin zamanla değişimi (Sıcaklık= 30°C, pH=5,40, örnek kütlesi=0,05 g).

4.2.1.4. Sabit boyar madde konsantrasyonu ve sabit adsorban miktarında sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesine etkisi

Şekil 4.7’de PVPP-OK/10 (92,6) numunesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonun 30, 40 ve 50°C sıcaklıklarda adsorpsiyonunun zamanla değişim grafiği verilmiştir. Bu grafiğe göre sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı görülmektedir. Adsorpsiyon kapasitesi 30°C’de 13 mg/g seviyelerinde iken 40 ve 50°C’de sırasıyla 20 ve 25 mg/g seviyelerine ulaşmıştır. Sıcaklık artışı ile adsorpsiyonun dengeye gelme süresi artmıştır.



Şekil 4.7 : PVPP-OK/10 (92,6) örneği üzerine farklı sıcaklıklarda adsorplanan metilen mavisinin zamanla değişimi (Başlangıç boyar madde derişimi= 40mg/L, pH=5,40, örnek kütlesi=0,05 g).

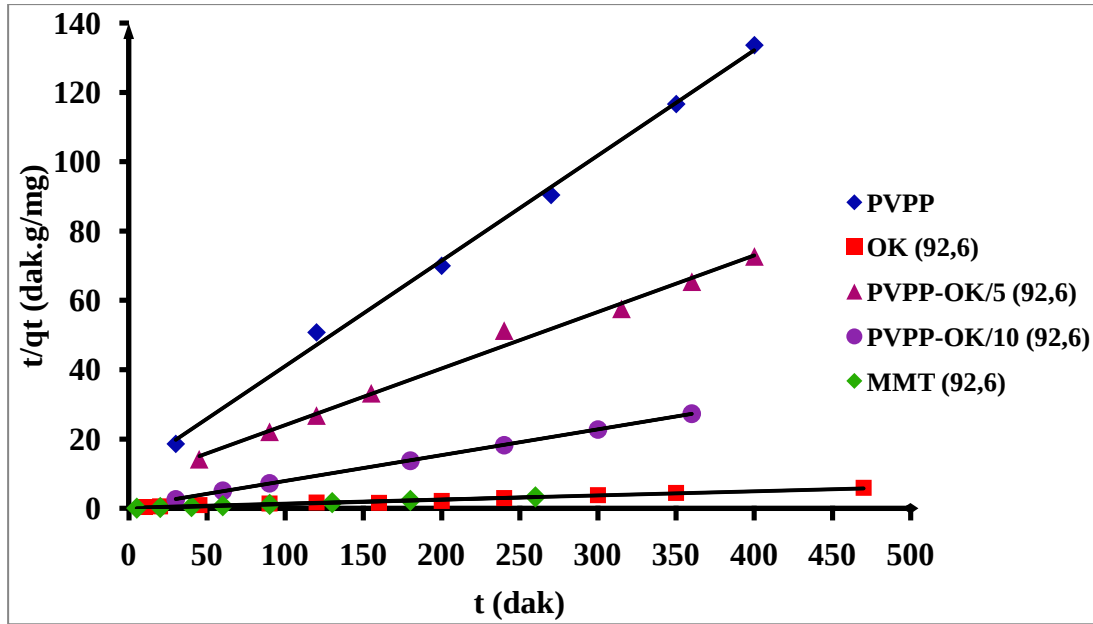
4.2.2. Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları

4.2.2.1. Sabit sıcaklık, sabit boyar madde konsantrasyonu ve sabit adsorban miktarı için farklı örneklere yalancı ikinci dereceden hız denkleminin uygulanması

Kinetik modeller adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması için geliştirilmiştir ve adsorpsiyon prosesinin hızının belirlenmesinde kullanılmıştır. Adsorpsiyon mekanizması adsorbanın fiziksel ve/veya kimyasal özelliklerine bağlıdır. Metilen mavisinin PVPP ile adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması için farklı kinetik modellere uygulanabilirliği araştırılmıştır. Ancak tüm örnekler için adsorpsiyon kinetiği katı fazın adsorpsiyon kapasitesine bağlı olan yalancı ikinci dereceden kinetik modeliyle ifade edilebilmiştir [37]. Yalancı ikinci dereceden kinetik denklemi uygulandığında, t/q_t değerlerinin zamanla değişimi doğrusal eşitliği kullanılarak bu doğrunun eğim ve kayımından k_2 ve q_e değerleri hesaplanmıştır.

Başlangıç boyar madde derişimi 40 mg/L, adsorban miktarı 0,05 g ve 30 °C sabit sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon deneyi sonuçlarına göre örnekler kendi içlerinde iki gruba ayrılarak $t/q_t - t$ grafikleri çizdirilmiştir. Grafiklerden bulunan k_2 , q_e ve R^2 değerleri çizelge olarak verilmiştir.

Buna göre; MMT (92,6), OK (92,6), PVPP, PVPP-OK/5 (92,6) ve PVPP-OK/10 (92,6) örnekleri gruplandırılarak, $t/q_t - t$ grafikleri Şekil 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.8 : KDK 92,6 metilen mavisi adsorpsiyonu sonuçlarının yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği (Başlangıç boyar madde derişimi 40 mg/L, pH=5,40, örnek kütlesi= 0,05 g, T= 30°C).

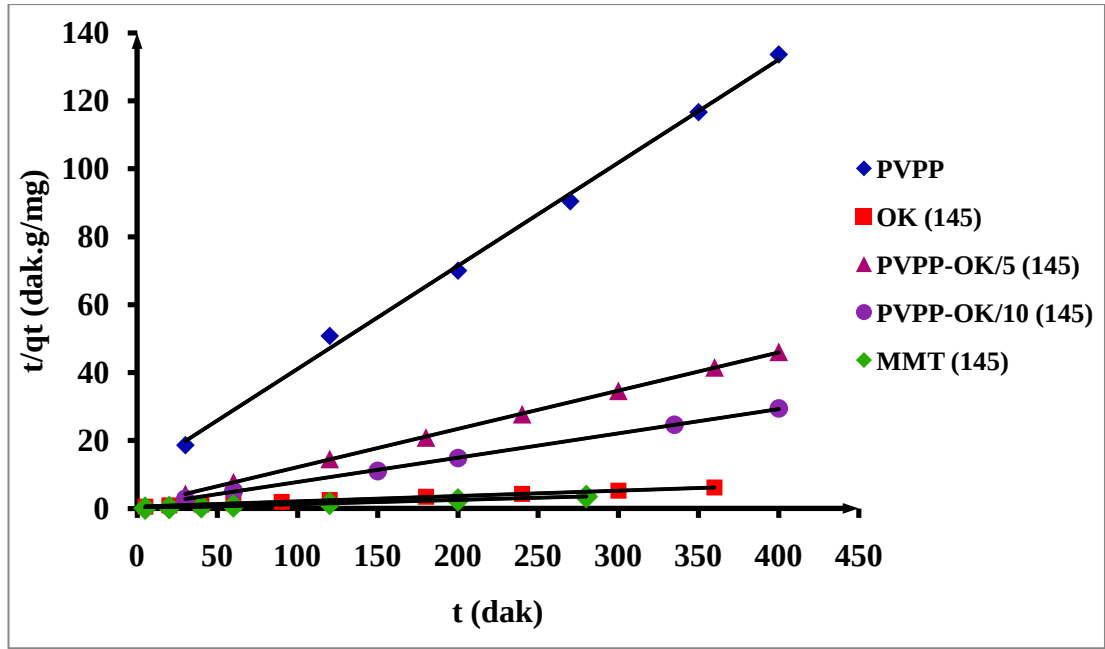
Şekil 4.8'deki ikinci dereceden hız sabiti grafiklerinden yararlanarak bulunan yalancı ikinci dereceden kinetik parametreleri aşağıda Çizelge 4.5'de verilmiştir.

OK (92,6) numunesinin k_2 hız sabitinin MMT (92,6) numunesine göre küçüldüğü q_e değerinin ise değişmediği görülmektedir. PVPP, PVPP-OK/5 (92,6) ve PVPP-OK/10 (92,6) numunelerinde ise k_2 değerleri 10^{-3} mertebelerinde olup, q_e değerleri artan organokil miktarıyla artmaktadır.

Çizelge 4.5 : KDK 92,6 metilen mavisi adsorpsiyonunun kinetik parametreleri (Başlangıç boyar madde derişimi 40 mg/L, pH=5,40, örnek kütlesi= 0,05 g, T= 30°C).

Örnek Adı	$k_2(\text{g/mg.dak})$	$q_e(\text{mg/g})$	R^2
MMT (92,6)	$15,6 \times 10^{-3}$	79,36	0,999
OK (92,6)	$0,513 \times 10^{-3}$	79,26	0,998
PVPP	$8,63 \times 10^{-3}$	3,29	0,997
PVPP-OK/5 (92,6)	$3,42 \times 10^{-3}$	6,13	0,993
PVPP-OK/10 (92,6)	$11,2 \times 10^{-3}$	13,46	0,997

MMT (145), OK (145), PVPP, PVPP-OK/5 (145) ve PVPP-OK/10 (145) örnekleri gruplandırılarak, $t/q_t - t$ grafikleri Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.9 : KDK 145 metilen mavisi adsorpsiyonu sonuçlarının yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği (Başlangıç boyar madde derişimi 40 mg/L, pH=5,40, örnek kütlesi= 0,05 g, T= 30⁰C).

Şekil 4.9'daki ikinci dereceden hız sabiti grafiklerinden yararlanarak bulunan yalancı ikinci dereceden kinetik parametreleri aşağıda Çizelge 4.6'de verilmiştir.

OK (145) numunesinin MMT (145) numunesine göre gerek q_e değerinin gerekse k_2 hız sabitinin azaldığı görülmektedir. PVPP, PVPP-OK/5 (145) ve PVPP-OK/10 (145) numunelerinde ise k_2 değerleri 10^{-3} mertebelerinde olup, beklendiği gibi q_e değerleri artan organokil miktarıyla artmaktadır.

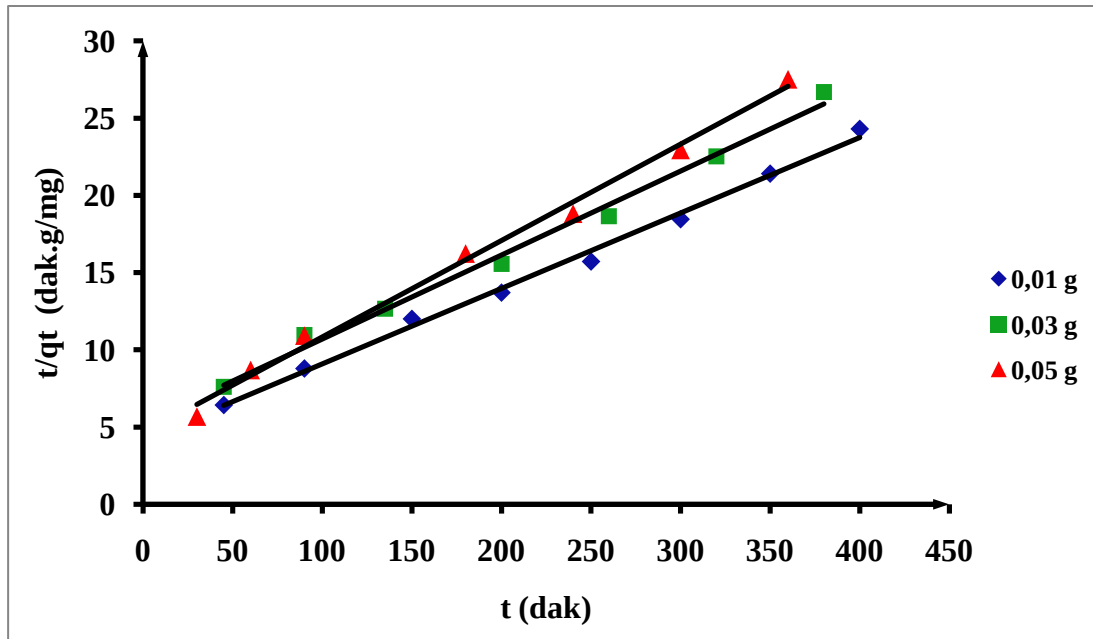
Çizelge 4.6 : KDK 145 metilen mavisi adsorpsiyonunun kinetik parametreleri (Başlangıç boyarmadde derişimi 40 mg/L, pH=5,40, örnek kütlesi= 0,05 g, T= 30⁰C).

Örnek Adı	$k_2(\text{g/mg.dak})$	$q_e(\text{mg/g})$	R^2
MMT (145)	391×10^{-3}	80,00	0,999
OK (145)	$0,43 \times 10^{-3}$	64,10	0,999
PVPP	$8,63 \times 10^{-3}$	3,29	0,997
PVPP-OK/5 (145)	$14,0 \times 10^{-3}$	8,87	0,999
PVPP-OK/10 (145)	$8,16 \times 10^{-3}$	13,95	0,999

4.2.2.2. Sabit sıcaklık ve sabit boyar madde konsantrasyonunda adsorban miktarı değişiminin yalancı ikinci dereceden hız denkleminin uygulanması

PVPP-OK/10 (92,6) numunesinin farklı adsorban kütleleri üzerine metilen mavisi adsorpsiyonun, adsorpsiyon deneylerinden elde edilen verilerle çizilen $t/q_t - t$ grafiği Şekil 4.10'da verilmiştir.

Kinetik hesaplamalardan bulunan değerler ise Çizelge 4.7'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre adsorban kütlesi azaldıkça adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Hız sabitleri ise birbirleriyle uyumlu olup 10^{-4} mertebelerindedir.



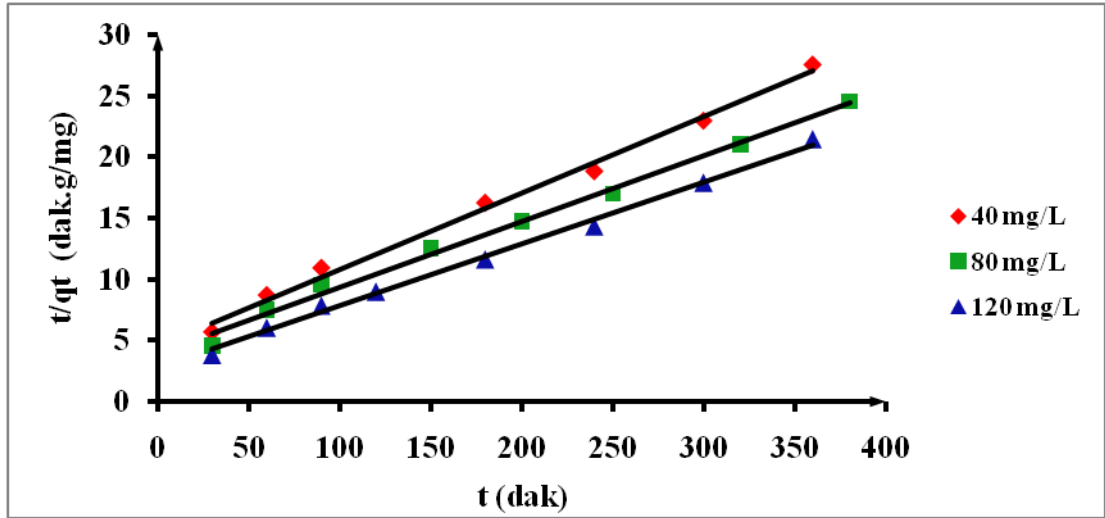
Şekil 4.10 : PVPP-OK/10 (92,6) örneğinin farklı kütleleri üzerine adsorplanan metilen mavisinin yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği (Başlangıç boyar madde derişimi= 40mg/L, pH=5,40, Sıcaklık= 30°C).

Çizelge 4.7 : PVPP-OK/10 (92,6) örneğinin farklı kütleleri üzerine adsorplanan metilen mavisinin kinetik parametre sonuçları

Kütle (g)	$k_2(\text{g/mg.dak})$	$q_e(\text{mg/g})$	R^2
0,01	$5,69 \times 10^{-4}$	20,45	0,995
0,03	$5,62 \times 10^{-4}$	18,38	0,992
0,05	$8,48 \times 10^{-4}$	16,03	0,994

4.2.2.3. Sabit sıcaklık ve sabit adsorban miktarında başlangıç boyar madde konsantrasyonunun yalancı ikinci dereceden hız denklemine uygulanması

Sabit sıcaklıkta (30⁰C) kinetik parametrelerin başlangıç boyar madde derişimi ile değişimi incelenmiştir, şekil 4.11.



Şekil 4.11 : Farklı metilen mavisi konsantrasyonlarında PVPP-OK/10 (92,6) örneğinin yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği (Sıcaklık= 30⁰C, pH=5,40, örnek kütlesi=0,05 g).

Şekil 4.11'daki farklı başlangıç boyar madde derişimindeki ikinci dereceden hız denklemini grafiklerinden yararlanarak bulunan, yalancı ikinci dereceden kinetik parametreleri aşağıda Çizelge 4.8'de verilmiştir.

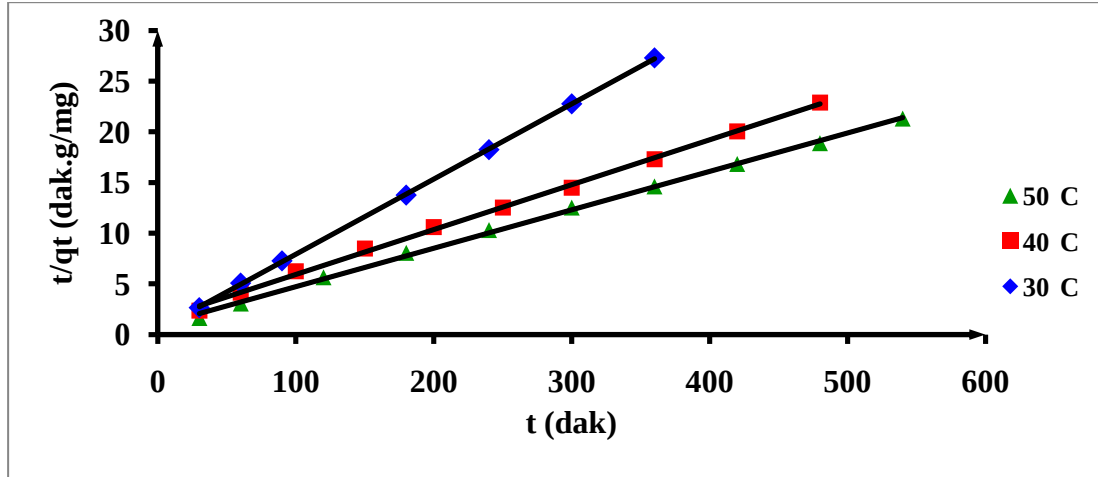
Çizelge 4.8 : PVPP-OK/10 (92,6) örneği üzerine yapılan farklı konsantrasyonlardaki metilen mavisi çözeltilerinin adsorpsiyonlarının kinetik parametre sonuçları

C (mg/L)	k ₂ (g/mg.dak)	q _e (mg/g)	R ²
40	8,48x10 ⁻⁴	16,03	0,994
80	7,29 x10 ⁻⁴	18,55	0,993
120	9,29x10 ⁻⁴	19,72	0,995

Çizelge 4.8'den PVPP-OK/10 (92,6) için boyar madde derişimdeki artışın hız sabitleri üzerindeki etkisinin fazla olmadığı fakat q_e değerinin artan metilen mavisi konsantrasyonuyla beraber arttığı görölmektedir.

4.2.2.4. Sabit boyar madde konsantrasyonu ve sabit adsorban miktarında farklı sıcaklıkların yalancı ikinci dereceden hız denkleminde uygulanması

PVPP-OK/10 (92,6) numunesi üzerine metilen mavisi adsorpsiyonun 30, 40 ve 50⁰C sıcaklıklardaki adsorpsiyon deneylerinden elde edilen verilerle çizilen $t/q_t - t$ grafiği Şekil 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.12 : PVPP-OK/10 (92,6) örneği üzerine farklı sıcaklıklarda adsorplanan metilen mavisinin yalancı ikinci dereceden hız eşitliğine uygulanabilirliği (Başlangıç boyar madde derişimi= 40mg/L, pH=5,40, örnek kütlesi=0,05 g).

Şekil 4.12’deki ikinci dereceden hız sabiti grafiklerinden yararlanarak bulunan yalancı ikinci dereceden kinetik parametreleri aşağıda Çizelge 4.9’da verilmiştir.

Sıcaklık artışı ile q_e değerleri 13 mg/g seviyesinden 26 mg/g seviyesine çıkmıştır. 30⁰C’deki k_2 hız sabiti 40 ve 50⁰C’deki hız sabitlerinden daha büyüktür, 40 ve 50⁰C sıcaklıklardaki k_2 sabitleri ise birbirlerine yakın sonuçlar vermişlerdir.

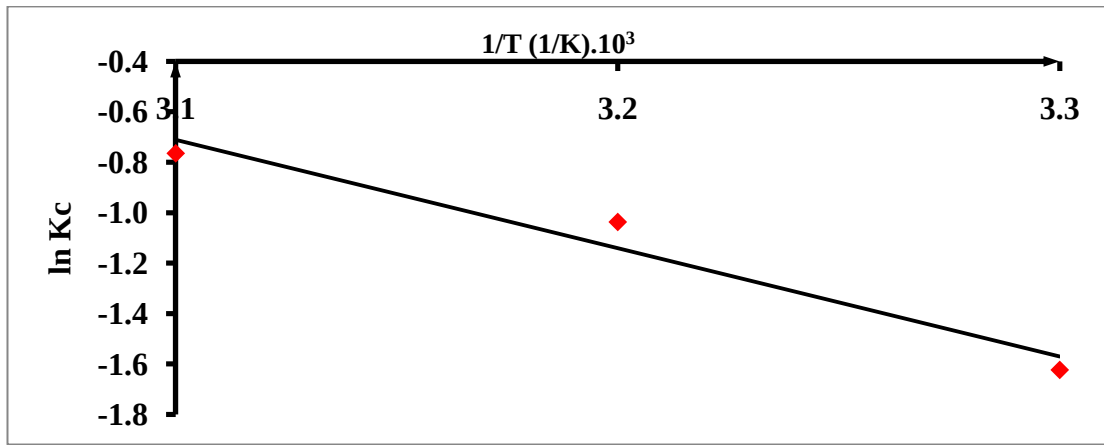
Çizelge 4.9 : PVPP-OK/10 (92,6) örneği üzerine yapılan farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonların kinetik parametre sonuçları

T(⁰ C)	k ₂ (g/mg.dak)	q _e (mg/g)	R ²
30	11,22x10 ⁻³	13,46	0,999
40	1,32x10 ⁻³	22,57	0,998
50	1,55x10 ⁻³	26,39	0,999

PVPP-OK/10(92,6) örneğinin, 30, 40 ve 50 ⁰C sıcaklıklarda yapılan deney sonuçlarından aktivasyon enerjisi 81,54 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

4.2.3. Adsorpsiyon termodinamiği çalışmaları

Bölüm 3.3.3.5.'da verilen yöntemle elde edilmiş deneysel veriler; C_e ve C_A değerleri, Eşitlik 2.10'da yerine konmak suretiyle her bir sıcaklık için denge sabiti K_C değerleri hesaplanmıştır. Sıcaklıkla değişen denge sabiti K_C , Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^0), entalpi (ΔH^0) ve entropi (ΔS^0) değişimlerinin hesaplanmasında kullanılabilir. Van't Hoff doğrusu kullanılarak metilen mavisinin PVPP-OK/10 (92,6) ile adsorpsiyonu için 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda hesaplanan denge sabitleri (Çizelge 4.10) ve bu değerlerin Eşitlik 2.9'da kullanılmasıyla elde edilen adsorpsiyonun Gibbs serbest enerji doğrusal değişimi Şekil 4.13'de görülmektedir. ΔG^0 değerinin pozitif olması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmediğini dışarıdan enerji verilmesi gerektiğini göstermektedir.



Şekil 4.13 : PVPP-OK/10 (92,6) örneği için Van't Hoff Doğrusu

Çizelge 4.10'dan görüldüğü gibi sıcaklığın 303 K'den 323 K'e artışıyla denge sabiti artmıştır ve bu da sıcaklığın artışıyla adsorpsiyon denge kapasitesinin arttığını ispatlar. Van't Hoff eşitliğinin eğiminden ΔH^0 'ın bu sıcaklık aralığında sabit kabul edilmesiyle hesaplanan ΔH^0 değeri 35,07 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. ΔH^0 'ın pozitif olması adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu göstermektedir.

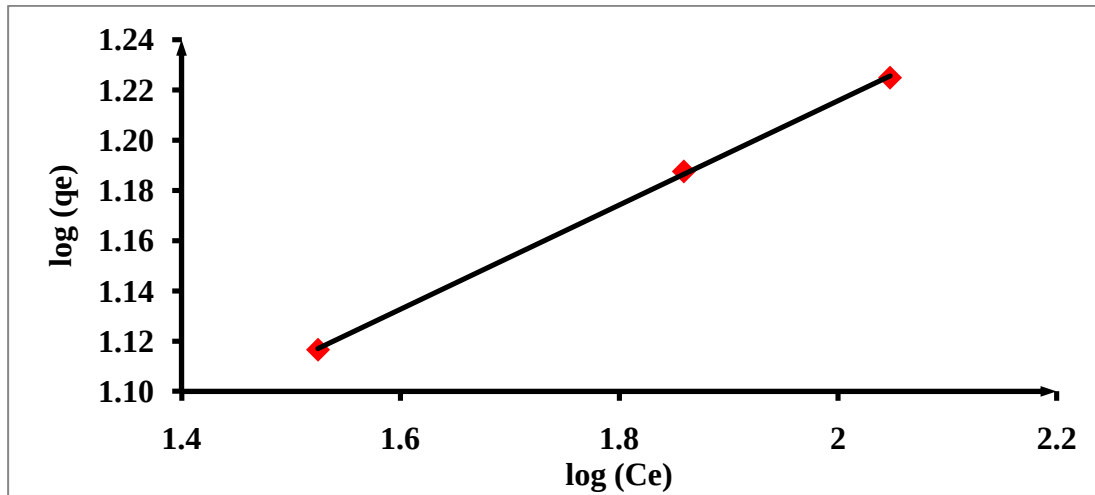
Çizelge 4.10 : PVPP-OK/10 (92,6) üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri

T(K)	K _C	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/K.mol)
303	0,197	4,09	35,07	102,26
313	0,355	2,70		103,44
323	0,466	2,05		102,23

4.2.4. Adsorpsiyon izotermi çalışmaları

Adsorpsiyon izotermi, adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı ile sıvı içerisinde çözünmüş halde bulunan madde miktarı arasındaki ilişkinin açıklanmasında kullanılırlar. Bu çalışmada metilen mavisinin PVPP-OK/10 (92,6) ile adsorpsiyonu, Freundlich ve Langmuir izotermi kullanılarak modellenmiştir. $\ln q_e$ vs $\ln C_e$ 'den Freundlich, C_e/q_e vs C_e grafiğinden de Langmuir adsorpsiyon izotermi sabitleri hesaplanabilir.

Adsorpsiyon izotermi, adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı ile sıvı içerisinde çözünmüş halde bulunan madde miktarı arasındaki ilişkinin açıklanmasında kullanılırlar. Bu çalışmada metilen mavisinin PVPP-OK/10 (92,6) ile adsorpsiyonu, Freundlich ve Langmuir izotermi kullanılarak modellenmiştir. Şekil 4.14 PVPP-OK/10 (92,6) örneği için Freundlich eğrisini, Şekil 4.15 ise Langmuir eğrisini göstermektedir.

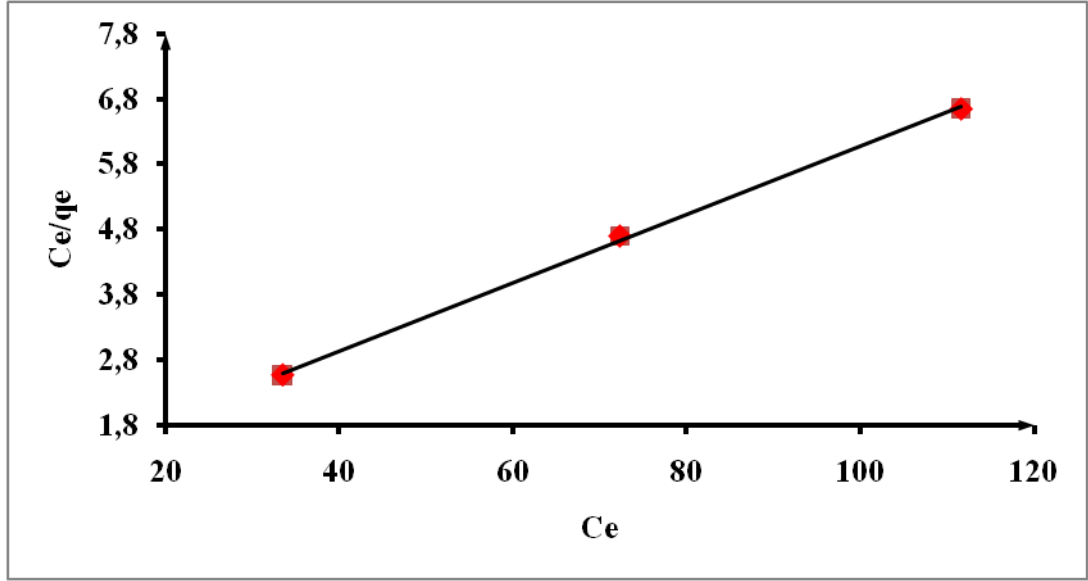


Şekil 4.14 : 30°C'de PVPP-OK/10 (92,6) üzerine metilen mavisi adsorpsiyon sonuçlarından elde edilen Freundlich eğrisi

PVPP-OK/10 (92,6) için Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'deki eğrilerden hesaplanan Freundlich izoterm sabitleri ve Langmuir izotermi ile ilgili parametreler, Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Korelasyon katsayılarını karşılaştırdığımızda bu sonucun, metilen mavisinin PVPP-OK/10 (92,6)'inde adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich modellerinin ikisine de iyi uyduğunu fakat Freundlich izotermine ait korelasyon katsayısının 1'e daha yakın olduğu bulunmuştur. PVPP-OK/10 (92,6) örneğinin çapraz bağlı polimer olması nedeniyle homojen olması beklenmemektedir.

Freundlich izotermi heterojen yüzeylere uygulanan bir model olduğu için izoterm sonuçlarından PVPP-OK/10 (92,6) adsorbanın yüzeyinin heterojen olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.15 : 30°C’de PVPP-OK/10 (92,6) üzerine metilen mavisi adsorpsiyon sonuçlarından elde edilen Langmuir eğrisi

Çizelge 4.11 : PVPP-OK/10 (92,6) üzerine metilen mavisinin adsorpsiyonu için elde edilen izoterm sabitleri

Örnek Adı	FREUNDLICH İZOTERMİ			LANGMUIR İZOTERMİ		
	n	K _F (L/g)	R ²	q _{max} (mg/g)	b (L/mg)	R ²
PVPP-OK/10 (92,6)	5,2	6,784	0,9997	19,084	0,062	0,9992

KAYNAKLAR

- [1] **Göknil, H., Toröz, İ., Çimşit, Y.,** 1984. Endüstriyel atık suların kontrol ve kısıtlama esasları projesi–Tekstil Endüstrisi. İTÜ Çevre ve Şehircilik Uygulama Araştırma Merkezi, İstanbul.
- [2] **Fernandes, A., Mora, A., Magrinho, M., Lopes, A. And Gonçalves, I.,** 2004. Electrochemical degradation of C. I. Acid Orange 7. *Dyes and Pigments*, **61**, 286 – 295.
- [3] **Ölmez, T., Kabdaşlı, I., Tünay, O.,** 2002. Tekstil endüstrisi reaktif boya banyolarında ozon ile renk giderimine etki eden faktörlerin belirlenmesi, *İTÜ 8. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, EKK*, İTÜ, İstanbul, s.190 – 198.
- [4] **Barrera-Diaz, C., Urena-Nunez, F., Campos, E., Palomar-Pardava, M. and Romero-Romo, M.,** 2003. A combined electrochemical-irradiation treatment of highly colored and polluted industrial wastewater. *Radiation Physics and Chemistry*, **67**, 659 – 662.
- [5] **Kapdan İ.K. ve Kargı, F.,** 2000. Atık sulardan tekstil boya maddelerinin adsorpsiyonlu biyolojik arıtım ile giderimi, *Turkish Journal of Engineering Environmental Science*, **24**, 162 – 172.
- [6] **Daneshvar, N., Ashassi-Sorkhabi, H. and Tizpar, A.,** 2003. Decolorization of orange II by electrocoagulation method. *Seperation and Purification Technology*, **31**, 155 – 165.
- [7] **Daneshvar, N., Oladegaragoze, A. and Djafarzadeh, N.,** 2006. *Journal of Hazardous materials*, **129**, 116-122.
- [8] **Worral, W.E.,** 1986. Clays and Ceramic Raw Materials, Elsevier, London.
- [9] **Madencilik sektörü 2002**, TMMOB Maden Mühendisleri Odası.
- [10] **Özkan, O.T., ve Erkalfa, H.,** 1977. Türkiye’de’ki Ticari Bentonit Killerinin Özellikleri ve Kullanılış Alanlarının Tespiti, Proje No:04-7652-1, TÜBİTAK, Malzeme Araştırma Ünitesi, Gebze, Kocaeli.
- [11] **Penner, D. and Lagaly, G.,** 2000. *Clays and Clay Minerals*, **2**, 246-255.
- [12] **Ünlü, N., Bozbıyık, A., Kestir, Ç., Eruslu, N.,** 1993. Dünyadaki Bentonit Üretimi Tüketimi ve Türkiye’de’ki Bentonit Yatakları ile Kullanım Alanlarının İncelenmesi, VI. *Ulusal Kil Sempozyumu*, 8-11 Eylül, İstanbul.
- [13] **Olphen, H.,** 1979. Data Handbook for Clay Materials and other non-Metallic Minerals, Oxford Pergamon Pres.
- [14] **Lagaly, G.,** 1993. Coagulation and Flocculation Theory and Applications, pp. 427-491, Eds. Bohuslav Dobias, Marcel Dekker Inc., New York.

- [15] **Fukushima, Y.**, 1984. Clays and Clay Minerology, **32**, 320-326.
- [16] **Güngör, N.**, 1981. Bentonitik kil minerallerinin yapı ve özellikleri üzerine değişebilen katyonların etkilerinin fiziksel yöntemlerle incelenmesi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Temel Bilimler Fakültesi, İstanbul.
- [17] **Alemdar, A.**, 2001. Bentonit ve MMT dispersiyonlarının reolojik, viskoelastik, koloidal özellikleri üzerine organik ve inorganik katkıların etkisi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [18] **Koh, S.M., Dixon, J.B.**, 2001. Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene, *Applied Clay Science*, **18**, 111–122.
- [19] **Peng, X., Luan, Z., Zhang, H.**, 2006. MMTe–Cu(II)/Fe(III) oxides magnetic material as adsorbent for removal of humic acid and its thermal regeneration, *Chemosphere*, **63**, 300–306.
- [20] **Liu, P., Zhang L.**, 2007. Adsorption of dyes from aqueous solutions or suspensions with clay nano-adsorbents, *Separation and Purification Technology*, **58**, 32–39.
- [21] **Velde, B.**, 1992. Introduction to the Clay Minerals, Chapman&Hall, London.
- [22] **Atun, G., Hisarli, G., Sheldrick W.S., Muhler, M.**, 2003. Adsorptive removal of methylene blue from colored effluents on fuller’s earth, *Journal of Colloid and Interface Science*, **261**, 32–39.
- [23] **Shen, Y.H.**, 2002. Estimation of surface area of MMTe by ethylene oxide chain adsorption, *Chemosphere*, **48**, 1075–1079.
- [24] **Sanchez., M.J., Dorado M.C., Hoyo, C., Rodriguez M.S.**, 2008. Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays, *Journal of Hazardous Materials*, **150**, 115–123.
- [25] **Mana, M., Said, O.M., Menorval, L.C.**, 2007. Removal of basic dyes from aqueous solutions with a treated spent bleaching earth, *Journal of Colloid and Interface Science*, **307**, 9–16.
- [26] **Bühler, V.**, 2005. Polyvinylpyrrolidone Excipients for Pharmaceuticals, Springer, Berlin
- [27] **Başer, İ. ve İnancı, Y.**, 1990. Boyar madde kimyası. Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Matbaası, İstanbul.
- [28] **Kocaer, O. Ve Alkan, U.**, 2002. Boyar madde içeren tekstil atık sularının arıtım alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, **7 (1)**, 47–55.
- [29] **Kayar, M.**, 2003. Membran filtrasyon yöntemi ile atık sularda renk giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- [30] **Suzuki, M.**, 1990. Adsorption Engineering, pp. 5-51, Kodansha Ltd and Elsevier Science Publishers, Japan.
- [31] **Kara, M.**, 1999. Toksik Ağır Metal İyonlarının Sepiyolit Üzerine Adsorpsiyon Mekanizması, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [32] **Kumar, K.V., Subanandam, K., Ramamurthi, V. and Sivanesan, S.**, 2004. Solid Liquid adsorption for wastewater treatment: Principle design and operation.

- [33] **Şencan, S.**, 2001. Düşük maliyetli adsorbentler ile nikel iyonu giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, İstanbul.
- [34] **Yang, R.T.**, 2003. Adsorbents: Fundamentals and Applications, John Wiley&Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- [35] **Url-1** <www.people.cornell.edu/pages/mec68/files/adsorp.pdf>, alındığı tarih 12.02.2011.
- [36] **McKay, G.**, 1996. Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters, CRC Pres, Inc., U.S.A.
- [37] **Ho, Y-S.**, 2004. Pseudo-Isotherms Using a Second Order Kinetic Expression Constant, *Adsorption* **10**, pp. 151–158.
- [38] **QiuHong, H., Zhiping, X., Qiao, S., Haghseresht, F., Wilson, M., Qing, G.L.**, 2007. A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, *Journal of Colloid and Interface Science*, **308**, pp.191–199.
- [39] **Gönülşen, R., Yıldız, N., and Çalimli, A.**, 2003. Adsorption of Organic Compounds onto Single and Dual Organic Cations Organobentonites, *Adsorption Science and Technology*, **21 (2)**, pp. 135-147.
- [40] **Bajpai, S.K., Shrivastava, S.**, 2010. Sorptive Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Polymer/Activated Charcoal Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. **119**, pp. 2525–2532.
- [41] **Zeng, X., Fan, Y., Wu, G., Wang, G., Shi, R.**, 2009. Enhanced adsorption of phenol from water by a novel polar post-crosslinked polymeric adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, **169**, pp. 1022–1028.
- [42] **Hameed, B.H.**, 2009. Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of Methylene, *Journal of Hazardous Materials*, **162**, pp. 939–944.
- [43] **Hararah, M.A., Ibrahim, K.A., Al-Muhtaseb, H.A., Yousef, R.I., Abu-Surrah, A., Qatatsheh, A.**, 2010. Removal of Phenol from Aqueous Solutions by Adsorption onto Polymeric Adsorbents, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. **117**, pp.1908–1913.
- [44] **McKay, G., Ho, Y.S.**, (1998). Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chemical Engineering Journal*, **70**, pp.115-124.
- [45] **Luo, P., Zhang, B., Zhao, Y., Wang, J., Zhang, H., Hararad, J.L.**, 2011. Removal of methylene blue from aqueous solutions by adsorption onto chemically activated halloysite nanotubes, *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(3), pp.800-807.
- [46] **Gong, J., Chen, M., Ni, Z., Jiang, J., Liu, X.**, 2008. Study on preparation and adsorbing properties of polystyrene resins with multi porous structures, *Journal of Jiangnan University*.
- [47] **Huang, J., Xu, Li, T.H., Shi, Z.Q., He, B.L.**, 2003. Synthesis and Adsorption Property of Two Polymeric Adsorbents with Pendent Ether Bonds, *Chinese Chemical Letters*, Vol. **14**, No. **9**, pp. 914 – 916.
- [48] **Zhang, X., Li, A., Jiang, Z., Zhang, Q.**, 2006. Adsorption of dyes and phenol from water on resin adsorbents: Effect of adsorbate size and pore size distribution, *Journal of Hazardous Materials*, **B137**, pp.1115–1122.

- [49] **Babel, S., Kurniawan A.T.**, 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *Journal of Hazardous Materials*, **B97**, pp. 219–243.
- [50] **Tsyurupa, P.M., Blinnikova, K.Z., Davankov, V.A.**, 2010. Hypercrosslinked Polystyrene Networks with Ultimate Degrees of Crosslinking and Their Sorption Activity, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, Vol. **84**, No. 10, pp. 1767–1771.
- [51] **Fernandes, N.A., Almeida, P.A.C., Debacher A. N., Sierra, S.M.M.**, 2010. Isotherm and thermodynamic data of adsorption of methylene blue from aqueous solution onto peat, *Journal of Molecular Structure*, **982**, pp. 62–65.
- [52] **Nayak, S.P., Singh, K.M.**, 2007. Removal of phenol from aqueous solutions by sorption on low cost clay, *Desalination*, **207**, pp. 71–79.
- [53] **Almeida, P.A.C., Debacher, N.A., Downs, J.A., Cottet, L., Mello, D.A.C.**, 2009. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay *Journal of Colloid and Interface Science*, **332**, pp. 46–53.
- [54] **Uyanik, N.**, 1997. Synthesis and Characterization of Five-Block Copolymers Prepared by Vinyl Pyrrolidinone and a Macro Initiator with Poly (dimethylsiloxane) and Polycaprolactone, *J Appl Polym Sci*, **64**, pp. 1961–1969.

EKLER

EK 1 : MMT (92,6)'nin FTIR Spektrumu

EK 2 : MMT (145)'in FTIR Spektrumu

EK 3 : OK (92,6) FTIR Spektrumu

EK 4 : OK (145) FTIR Spektrumu

EK 5 : ODA FTIR Spektrumu

EK 6 : PVPP-OK/5 (92,6) FTIR Spektrumu

EK 7 : PVPP-OK/10 (92,6) FTIR Spektrumu

EK 8 : PVPP-OK/5 (145) FTIR Spektrumu

EK 9 : PVPP-OK/10 (145) FTIR Spektrumu

EK 10 : PVPP FTIR Spektrumu

EK 11 : PVPP TGA Termogramı

EK 12 : PVPP-OK/5 (92,6) TGA Termogramı

EK 13 : PVPP-OK/10 (92,6) TGA Termogramı

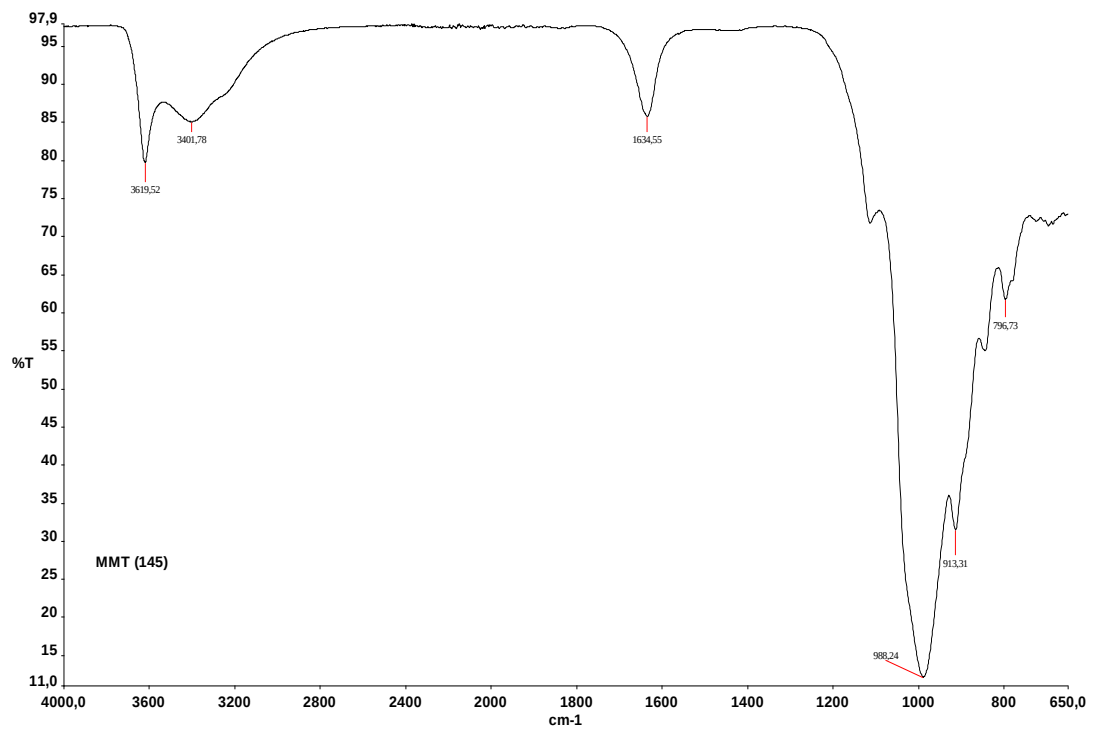
EK 14 : PVPP-OK/5 (145) TGA Termogramı

EK 15 : PVPP-OK/10 (KDK145) TGA Termogramı

EK 1: MMT (92,6)'nin FTIR Spektrumu



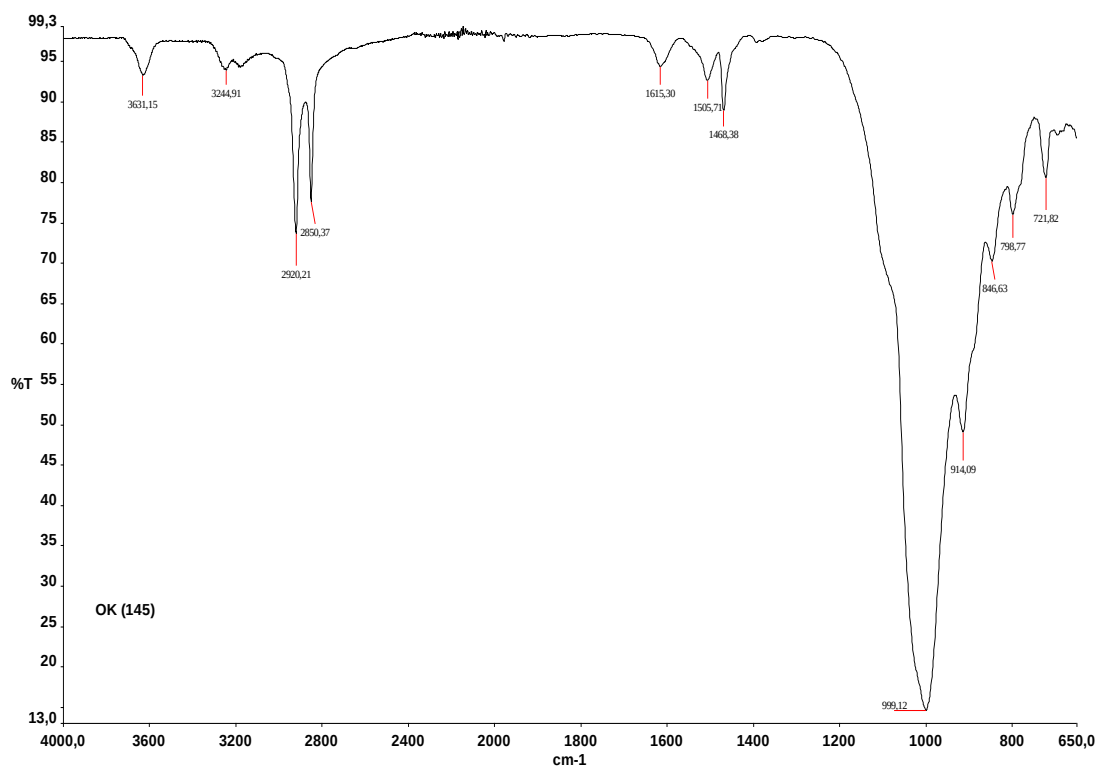
EK 2 : MMT (145)'in FTIR Spektrumu



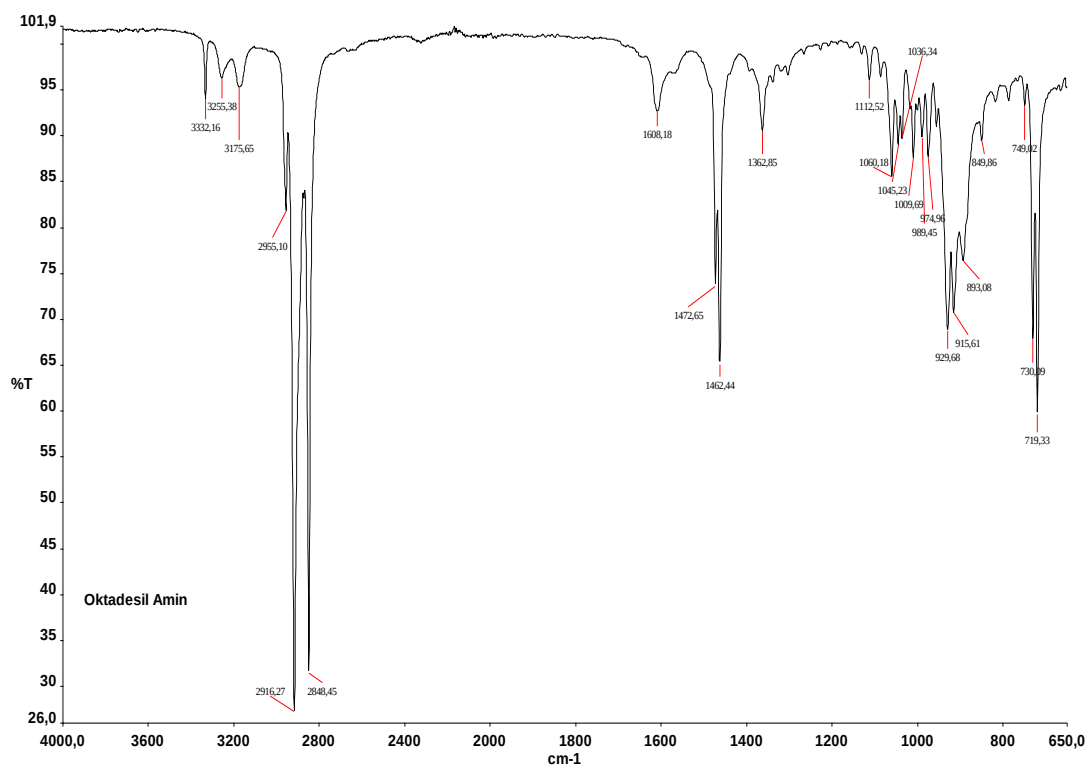
EK 3 : OK (92,6) FTIR Spektrumu



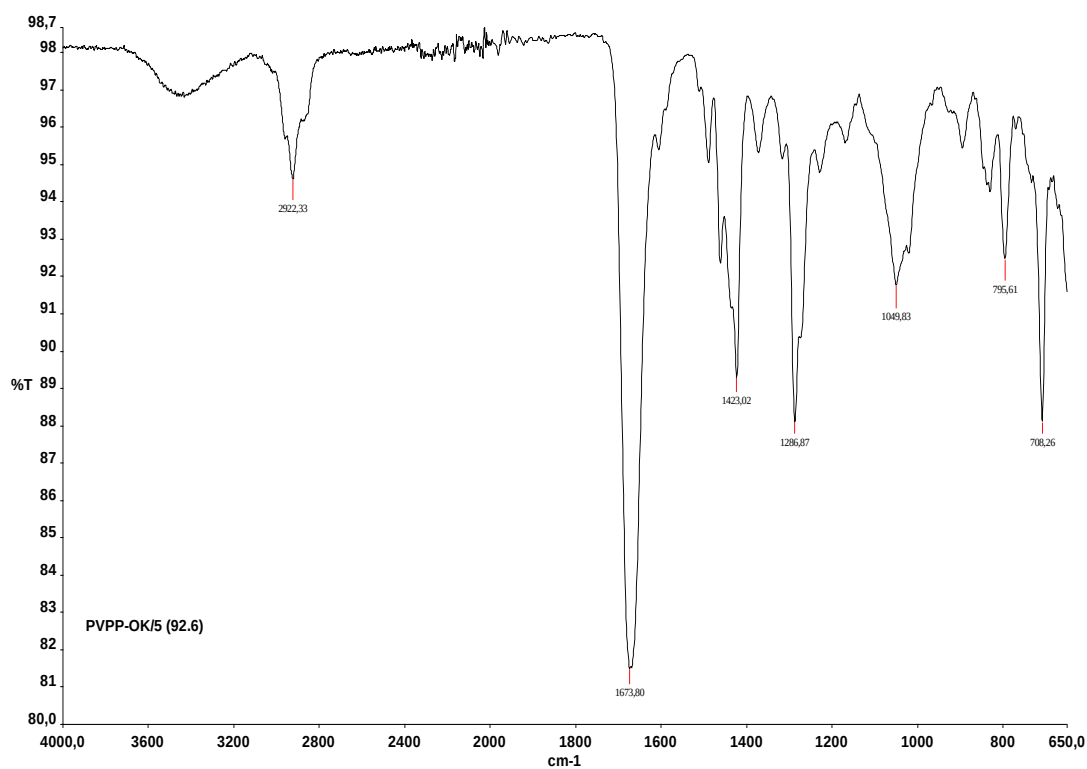
EK 4 : OK (145) FTIR Spektrumu



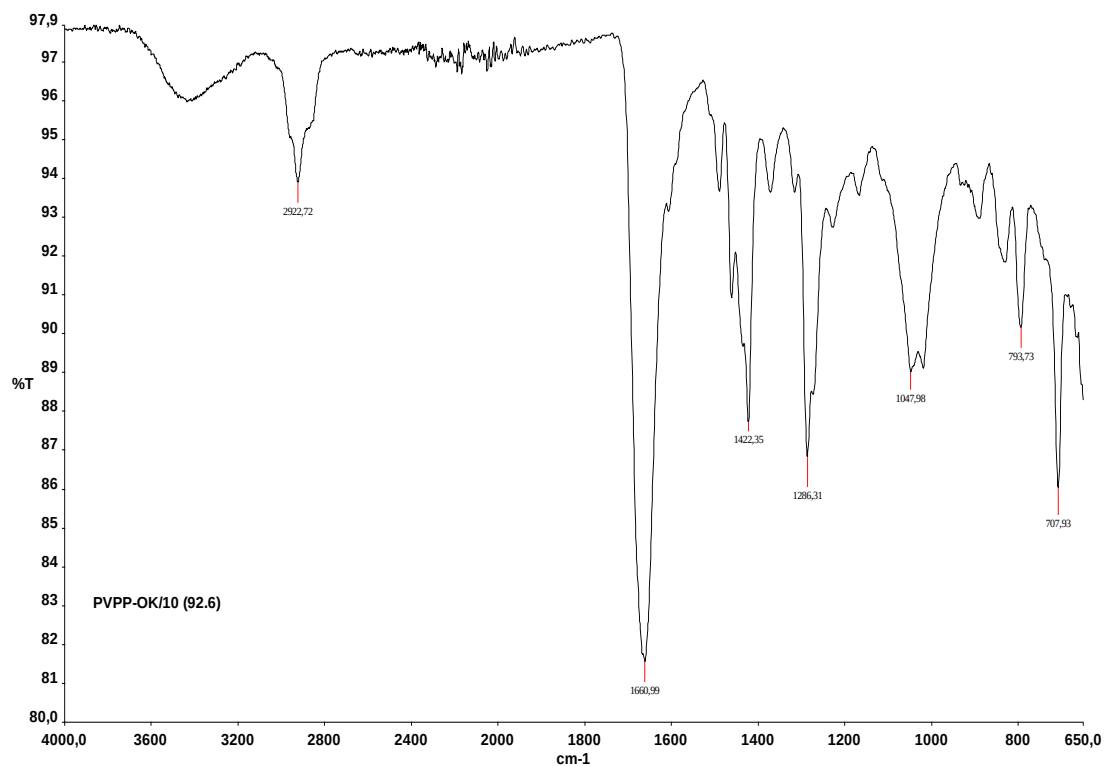
EK 5 : ODA FTIR Spektrumu



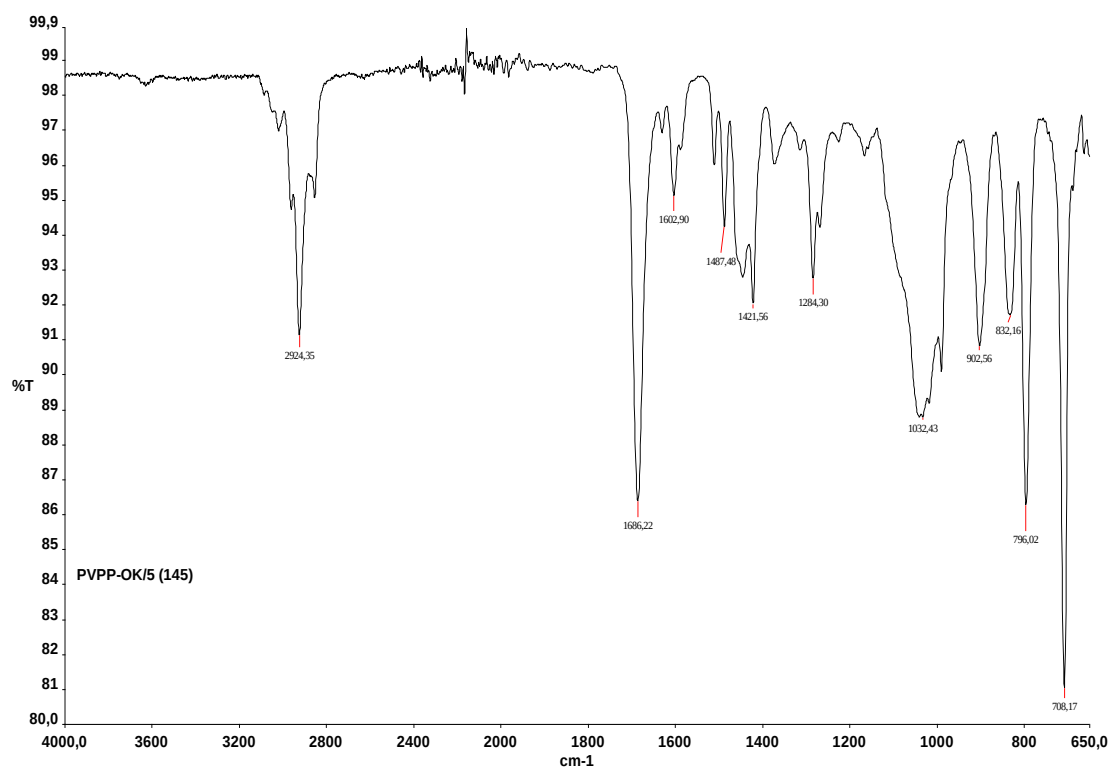
EK 6 : PVPP-OK/5 (92,6) FTIR Spektrumu



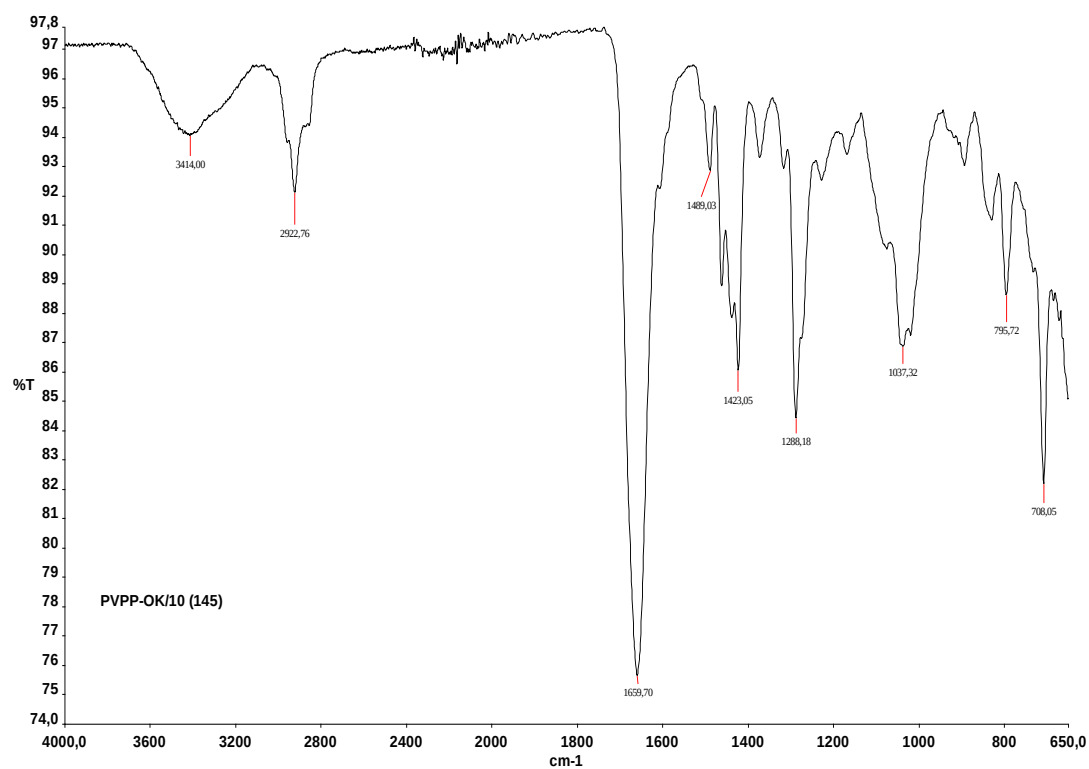
EK 7 : PVPP-OK/10 (92,6) FTIR Spektrumu



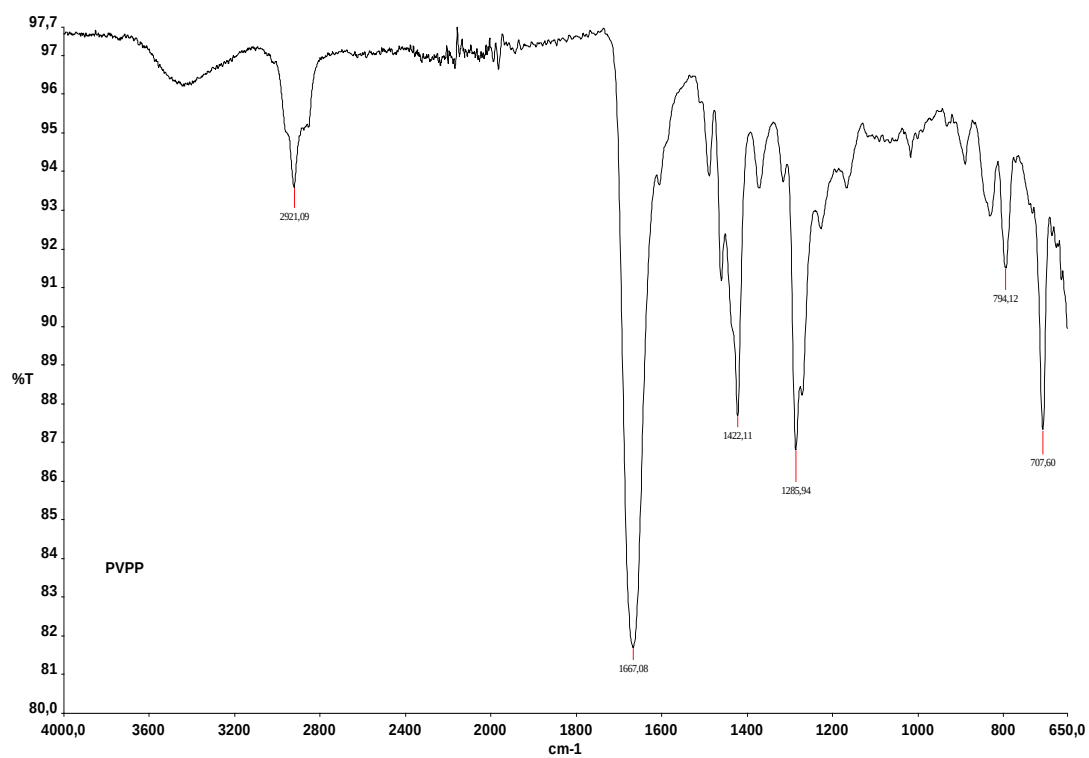
EK 8 : PVPP-OK/5 (145) FTIR Spektrumu



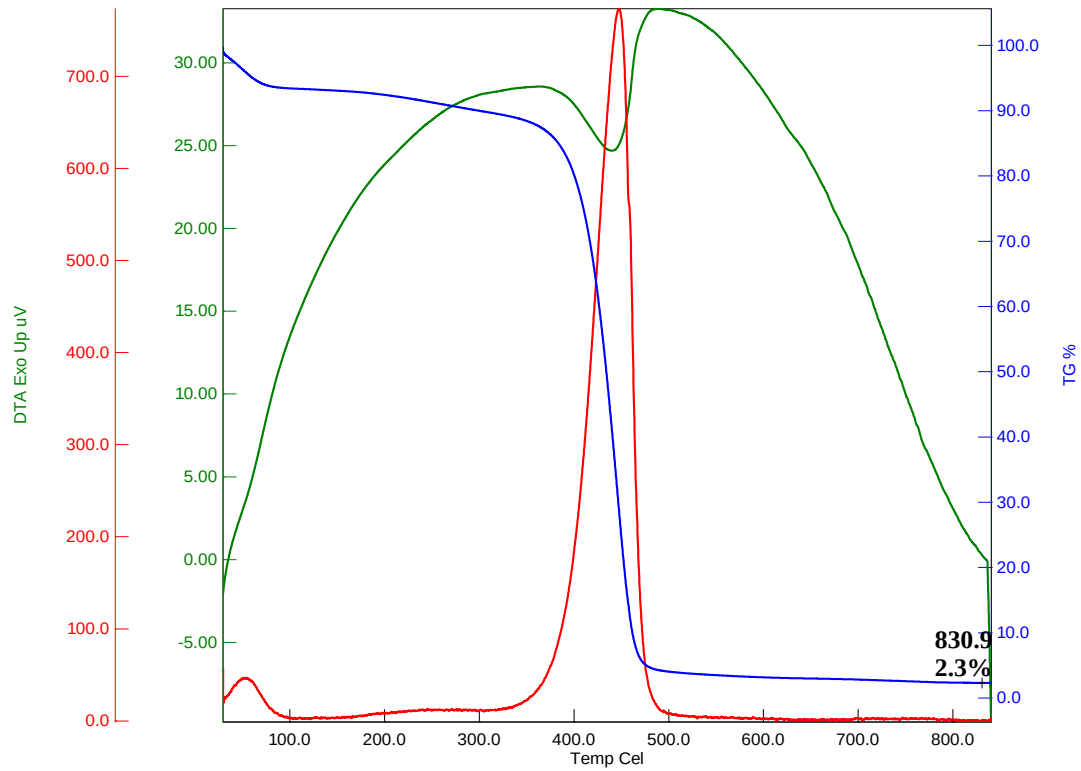
EK 9 : PVPP-OK/10 (145) FTIR Spektrumu



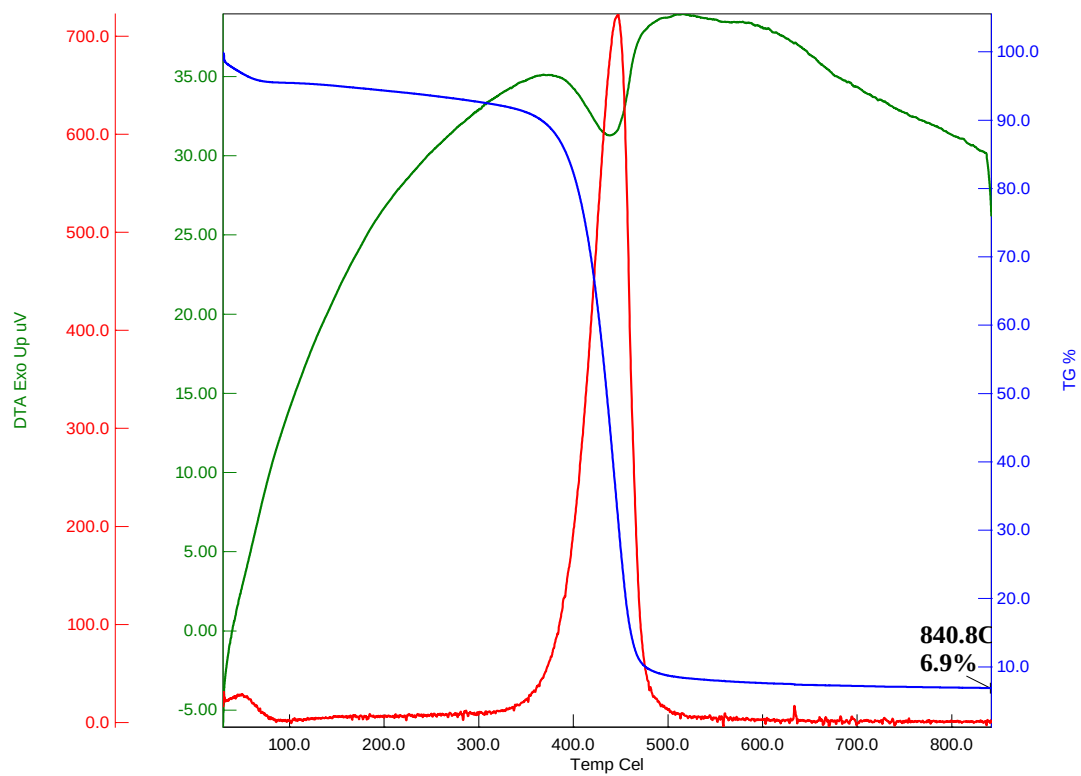
EK 10 : PVPP FTIR Spektrumu



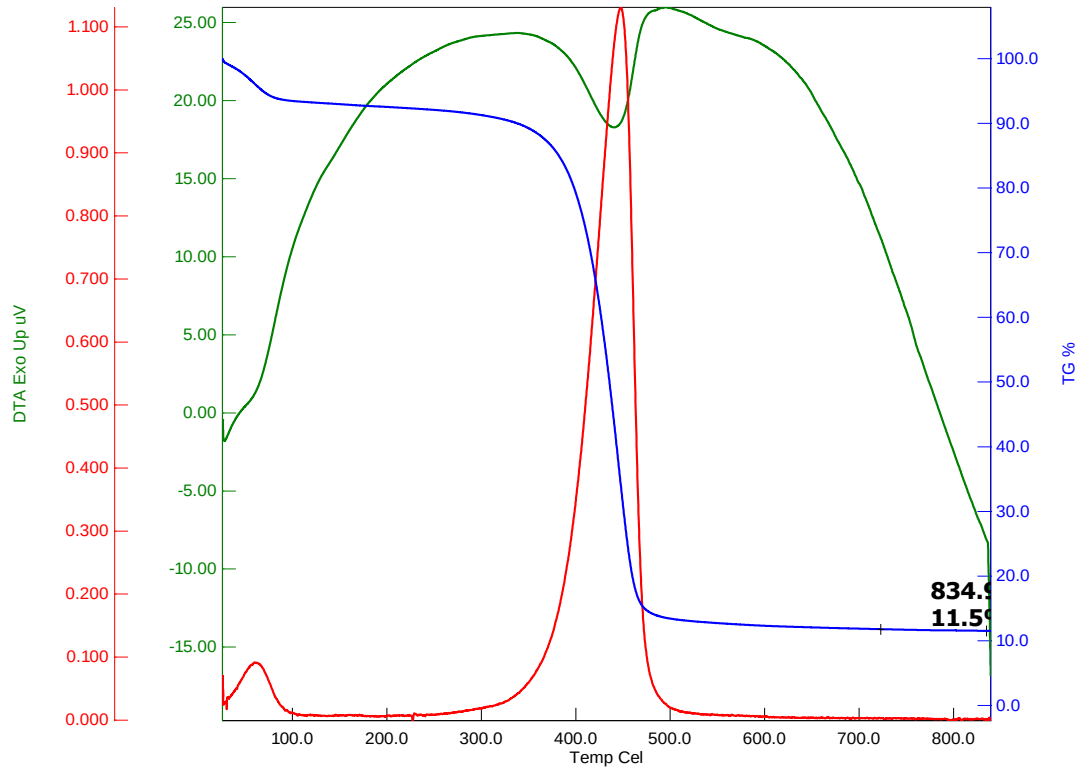
EK 11 : PVPP TGA Termogramı



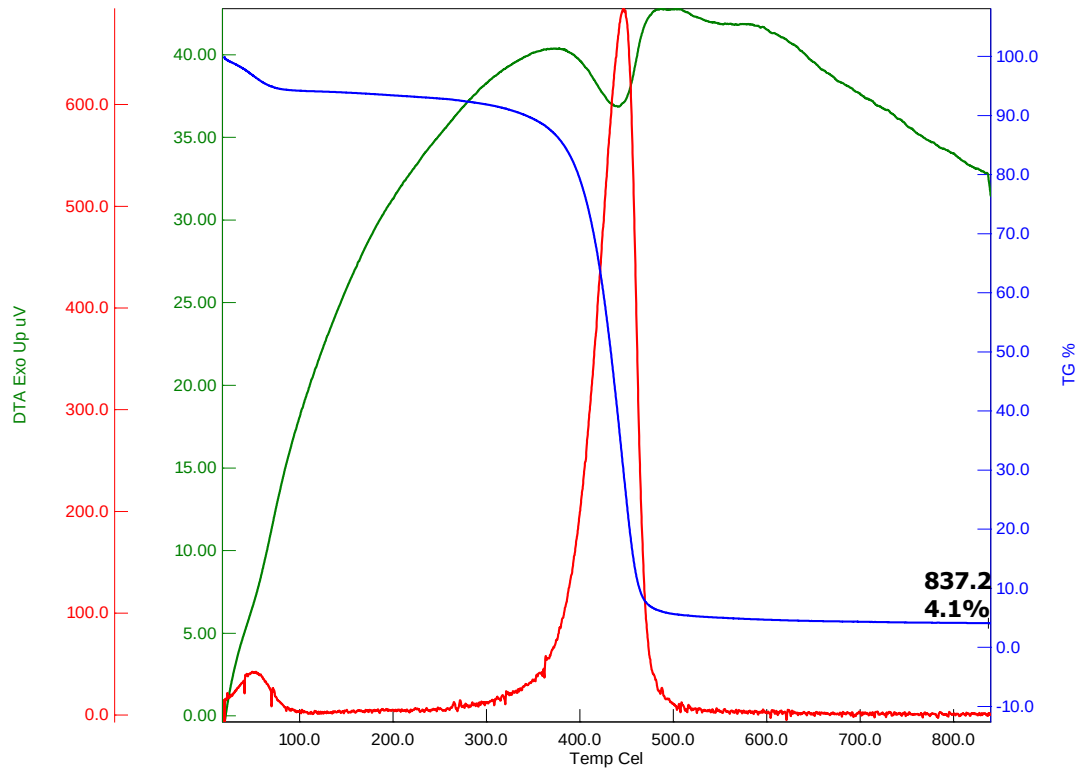
EK 12 : PVPP-OK/5 (92,6) TGA Termogramı



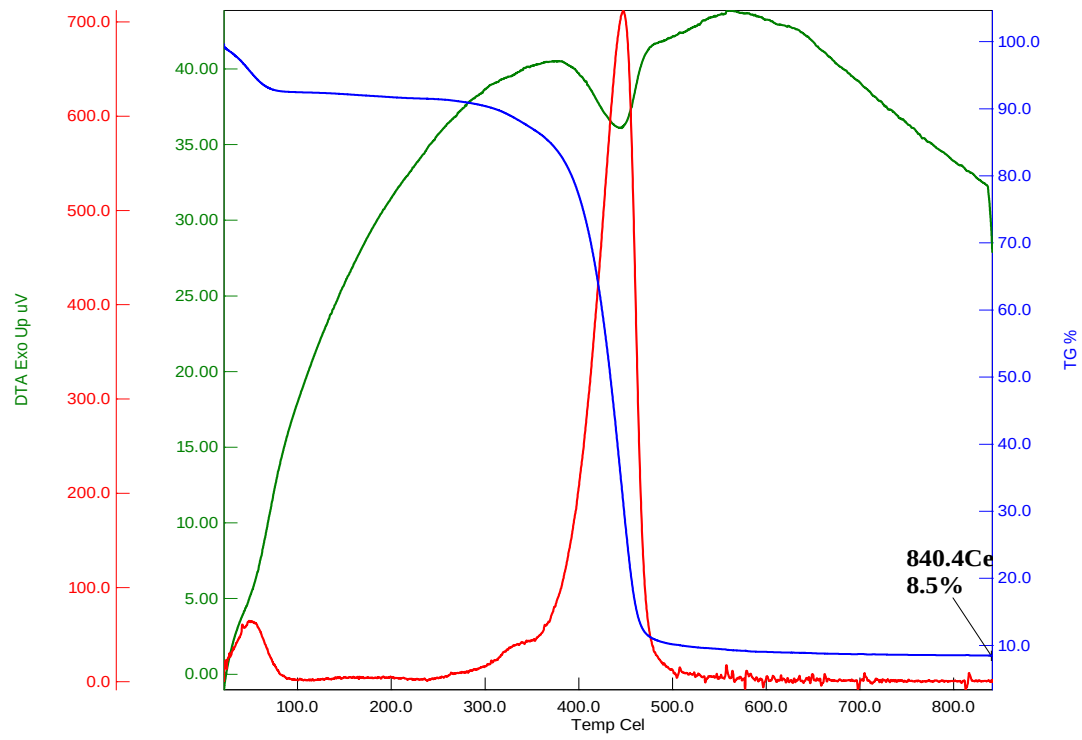
EK 13 : PVPP-OK/10 (92,6) TGA Termogramı



EK 14 : PVPP-OK/5 (145) TGA Termogramı



EK 15 : PVPP-OK/10 (KDK145) TGA Termogramı



ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Gökçen EŞİYOK

Doğum Yeri ve Tarihi: BURSA / 27.02.1985

Adres: İbrahimağa Mah. Zaviye Sok. Şahin Apt. No:1 Daire: 5
Koşuyolu Kadıköy/İSTANBUL

Lisans Üniversitesi: Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü (2003 – 2007)