İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HDTABr / NaMMT KOMPOZİTLERININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizikçi Caner Yürüdü

Anabilim Dalı : FİZİK

Programı : FİZİK MÜHENDİSLİĞİ

MAYIS 2005

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HDTABr/NaMMT KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Fizikçi Caner YÜRÜDÜ
(509021115)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 9 Mayıs 2005
Tezin Savunulduğu Tarih : 31 Mayıs 2005

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Nurfer GÜNGÖR
Diğer Jüri Üyeleri: Prof.Dr. Gönül ÖZEN(İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Işık ECE (İ.T.Ü.)

MAYIS 2005

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans eğitimimde beni öğrencisi olarak kabul eden ve bu süreçte çalışmalarıma yol göstermesinin yanı sıra engin hoşgörüsünü esirgemeyen değerli hocam sayın Prof.Dr.Nurfer Güngör'e,

Deneysel çalışmalarım süresince bitmek tükenmek bilmeyen soru ve sorunlarım ile bıkmadan ilgilenen, bu çalışmada büyük emekleri olan Araş.Gör.Ebru Günister ve Araş.Gör.Sevim İşçi'ye,

Çalışmalarımız süresince bana değerli zamanlarını ayıran, bilgi ve birikimlerini aktaran sayın Prof.Dr.Işık ECE, Prof.Dr. Oya ATICI ve tüm hocalarıma, hayatımı zenginleştiren tüm dostlarıma ve bu süreçte hiçbir zaman yalnız olmadığımı hissettiren Prof.Dr.Ekrem Ekinci'ye,

Hayatımın her sürecinde desteğini esirgemeyen aileme ve özellikle bana benden çok inanan annem'e teşekkür ederim.

Mayıs 2005 Caner YÜRÜDÜ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ii
KISALTMALAR vi
TABLO LİSTESİ vii
ŞEKİL LİSTESİ viii
SEMBOL LİSTESİ x
ÖZET xi
SUMMARY xii

1. BÖLÜM: GİRİŞ 1

2.BÖLÜM : KOLLOİDAL DİSPERSİYONLAR 3
2.1.1. Kolloidal Dispersiyonların Tanımı 3
2.1.2. Kolloidal Dispersiyonlarda Parçacıklar Arası Kuvvetler 3
2.1.3. Kolloidal Dispersiyonların Sınıflandırılması 4
2.1.4. Kolloidal Sistemlerde Stabilizasyon 5

3. BÖLÜM: KİLLER 7

3.1. Kil Minerali 7
3.1.1 Kil Mineralinin Tanımı 7
3.1.1. Kil Mineralinin Kristal Yapısı 7
3.1.2. Kil Mineralinin Sınıflandırılması 8
3.1.3. Killerin Karakteristik Özellikleri 9

3.2. Kil-Su Sistemleri 10
3.2.1. Kil-Su Sistemlerinin Yapısı 10
3.2.2. Kil-Su Sistemlerinde Meydana Gelen Etkilşme Tipleri 10

3.3. Bentonitler 12
3.3.1. Bentonitlerin Tanımı 12
3.3.2. Bentonitin Kristal Yapısı 13
3.3.3. Bentonitlerin Karakteristik Özellikleri 14
3.3.3.1. Değişebilir Katyonlar 14
3.3.3.2. Tanecik Boyutu ve Adsorblama Özelliği 15
3.3.3.3. Elektriksel Özellikler 16
3.3.4. Bentonitlerin Kullanım Alanları 17
3.3.5. Türkiye Bentonit Yatakları 18

4. BÖLÜM: REOLOJİ 19

4.1. Akışkanlar 19
4.2. Reoloji 19
4.3. Viskozite 19
4.4. Newton Akış Kanunu 20
4.5. Newtonyen Akışlar 21
4.6. Newtonyen Olmayan Akışlar 22

4.7. Zamandan Bağımsız Akışlar 23
4.7.1. İdeal Plastik Akış 23
4.7.1.1. Akma-Gerilme Noktası 24
4.7.2. Pseudo Plastik Bingham Akış 25
4.7.3. İncelen (Pseudo Plastik) Akış 25
4.7.4. Yoğunlaşan (Dilatant) Akış. 26

4.8. Zamana Bağlı Akışlar 26
4.8.1. Tiksotropik ve Reopektik (Antitiksotropik) Akışlar 26
4.8.1.1. Jelleşme 28
4.8.2. Viskoelastik Akışlar 28

5. BÖLÜM: ELEKTROKİNETİK ÖZELLİKLER 29

5.1.1. Elektriksel Çift Tabaka 29
5.1.2. Zeta Potansiyeli 30
5.1.2.1. Parçacıkların Hareketliliği (Mobilite) 30
5.1.2.2. Zeta Potansiyeli ve Uygulamaları 31

6. BÖLÜM:YÜZEY AKTİF MADDELER 33

6.1. Yüzey Aktif Maddelerin Yapısı 33

6.2. Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılmaları 34
6.2.1. Anyonik Yüzey Aktif Maddeler 34
6.2.2. K.atyonik Yüzey Aktif Maddeler 34
6.2.3. İyonik Olmayan (Non-İyonik) Yüzey Aktif Maddeler 34
6.2.4. Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler 34

6.3. Yüzey Aktif Maddelerin Özellikleri 35
6.3.1. Çözünebilirlik 35
6.3.2. Amfipatik Yapı 35
6.3.3. Adsorpsion 35
6.3.4. Ara yüzeylerde yönelme 35
6.3.5. Ara yüzde adsorbsiyon 36
6.3.6. Misel oluşumu 36
6.3.7. İşlevsel Özellikler 36

6.4. Yüzey Aktif Maddelerin Kullanım Alanları 36

6.5. Yüzey Aktif Maddelerin Bentonit ile Etkileşimi 37

7. BÖLÜM: DENEYSEL ÇALIŞMALAR 39

7.1. Kil Numunelerinin Tanıtılması 39
7.1.1. Kil Numunelerinin Kimyasal Analizi 39
7.1.2. Kil Numunesinin XRD Analizi 40
7.1.3. Kil Numunelerinin IR Analizleri 40
7.1.4. Kil Numunelerinin Tane Boyutu ve Dağılımı Analizi 40
7.1.5. Saf Kil Numunesinin Morfolojisi 41

7.2. Bentonitin Reolojik Özellikleri 42
7.2.1. Su Bazlı Bentonit Dispersiyonlerının Akış Modelinin Belirlenmesi 42

7.3. NaBi Dispersiyonuna Yüzey Aktif (HDTABr) ilavesi 47
7.3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Yüzey Aktif Madde 47
7.3.2. Yüzey Aktif Maddenin Kritik Flokülasyon Noktasının Belirlenmesi 48
7.3.3. Bentonit-Su ve Katkı Stokunun Hazırlanışı 48
7.3.4. Yüzey Aktif Madde Katkılı NaBi Dispersiyonlarının Reolojik Ölçümleri 49
7.3.5. Yüzey aktif katkılı dispersiyonun Elektrokinetik ölçümleri 51
7.3.6. XRD ölçümleri 53
7.3.7. NaBi / HDTABr Organokilinin FTIR sperkturumu 55
7.3.8. NaBi / HDTABr organokilinin yüzey morfolojisi 56

8. BÖLÜM: SONUÇLAR 58

KAYNAKLAR 60

ÖZGEÇMİŞ 62

KISALTMALAR

CaBi : Doğal Kalsiyumlu Balıkesir Bigadiç Bentoniti
NaBi : Sodyum Aktif Balıkesir Bentoniti Bentoniti
XRD : X ışını Difraksiyonu
YAM : Yüzey Aktif Madde
FTIR : İnfrared Spektroskopisi
C_K : Kritik Flokülasyon Noktası
HDTABr : HeksadesiltrimetilAmonyum Bromür
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

TABLO LİSTESİ **Sayfa No**

Tablo 2.1. Kolloidal dispersiyonların dispers ve dispersiyon fazlarına göre sınıflandırılması ,,,

ŞEKİL LİSTESİ **Sayfa No**

Şekil 2.1: Kolloidal sistemlerin elektrostatik stabilizasyonu 5
Şekil 2.2: Kolloidal sistemlerin sterik stabilizasyonu 6
Şekil 3.1.1: Düzgün sekizyüzlü hücre 8
Şekil 3.1.2: Düzgün dörtyüzlü hücre 8
Şekil 3.2.1: Kil minerallerinin kümeleşme modelleri 11
Şekil 3.3: Card house yapı 12
Şekil3.4: Band-like yapı 12
Şekil 3.5: Bentonitin kristal yapısı 13
Şekil 3.6: Bentonitin tabakalı yapısı 14
Şekil 3.7: Elektriksel çift tabaka ve zeta potansiyeli 17
Şekil 4.1: Birim alana uygulanan kuvvet ve hız arasındaki ilişki 20
Şekil 4.2: Newtoniyen akışların (a) kayma gerilimi-kayma hızı, (b) viskozite-kayma hızı grafikleri 21
Şekil 4.3: Newtoniyen olmayan ve zamandan bağımsız akışların kayma gerilimi-kayma hızı grafikleri 23
Şekil 4.4: Tiksotropik ve reopektik akışların viskozite-kayma hızı grafikleri 27
Şekil 4.5:a) Akma-Gerilme değerine sahip pseudoplastik Bingham akış, b) Pozitif histerizis alanına sahip tiksotropik akış 27
Şekil 5.1: Negatif yüklü kolloid çevresindeki pozitif ve negatif iyonların Dağılımı 30
Şekil 6.1:Yüzey aktif maddenin yapısının şematik gösterimi 33
Şekil 6.2: Misel oluşumu 36
Şekil 6.3:a) Anyonik yüzey aktif maddenin bentonit ile etkileşimi 37
b) Katyonik yüzey aktif maddenin bentonit ile etkileşimi 37
Şekil 6.4:a)Tabakalar arası mesafe miktarına göre yerleşim tipi 38
b) Tabakalar arası mesafe miktarına göre yerleşim şekli 38
Şekil 7.1:a) CaBi b) NaBi Tanecik boyutu dağılımları 40
Şekil 7.2: CaBi ve NaBi dispersiyonlarının parçacık boyutlarının kıyaslanması 41
Şekil 7.3:a) 1000 b)3500 c)7500 büyütmede saf NaBi SEM görüntüleri 42

Şekil 7.4:a)CaBi b) NaBi için katı oranlarında dispersiyonun kayma hızı-kayma gerilimi grafiği 43
Şekil 7.5:a)CaBi b) NaBi için katı oarnına göre Görünür viskozite-kayma hızı grafiği 44
Şekil 7.6:a) CaBi ve NaBi dispersiyonu için 205 rpm'de Görünür viskozitenin katı oranına göre değişimi 45
Şekil 7.6:b) NaBi dispersiyonu için plastik viskozitenin katı oranına göre değişimi 45
Şekil 7.7: NaBi dispersiyonunun histeresiz alanı-katı oranı grafiği 46
Şekil 7.8: NaBi dispersiyonunun farklı kayma hızlarındaki görünür viskozite-katı oranı grafiği 46
Şekil 7.9: HeksadesiltrimethilAmmonyum Bromür yüzey aktifinin açık formülü 47
Şekil. 7.10:a) NaBi/HDTABr'nin Görünür Plastik viskozite değerleri 49
Şekil 7.10: b) NaBi/HDTABr'nin viskozite değerleri 49
Şekil 7.11:a) NaBi/HDTABr'nin Akma-Gerilme değeri 50
Şekil 7.11: b) NaBi/HDTABr'nin Histeresiz Alanı 50
Sekil 7.12: NaBi dispersiyonuna farklı orandaki HDTABr katkısı sonucu reolojik ölçümleri 51
Şekil 7.13: Zeta potansiyelinin konsantrasyon ile değişimi 52
Şekil 7.14: NaBi dispersiyonuna HDTABr ilavesi sonucu xrd ölçümü 54
Şekil 7.15: Farklı konsantrasyon ilavesi sonucu xrd pikleri 54
Şekil 7.16: NaBi/HDTABr organokilinin FTIR spektrumu 55
Şekil 7.17: a) %2 NaBi, b) %2 NaBi/5x10^{-4} HDTABr, c)%2 NaBi /1x10^{-3} HDTABr dispersiyonları morfolojileri 56
Şekil 7.18: a) 2.5x 10^{-3} mol/l b)5x10^{-3} mol/l c) 7.5x10^{-3} mol/l yüzey aktif madde ilavesi sonucu SEM görüntüleri 57
Şekil 7.19: a) %2 NaBi/1x10^{-2} HDTABr b)%2 NaBi/5x10^{-2} HDTABr 57

SEMBOL LİSTESİ

τ : Kayma gerilimi

τ_B : Akma gerilme noktası değeri

τ_e : Ekstrapole akma gerilme noktası değeri

η_{pl} : Plastik viskozite

η_g : Görünür viskozite

γ : Kayma hızı

γ_k : Kritik kayma hızı

ζ : Zeta Potansiyeli

μ_e : Mobilite

C : Konsantrasyon

d_{001} : Bazal boşluk

Üniversitesi : **İstanbul Teknik Üniversitesi**
Enstitüsü : **Fen Bilimleri**
Anabilim Dalı : **Fizik**
Programı : **Fizik Mühendisliği**
Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Nurfer Güngör**
Tez Türü ve Tarihi : **Yüksek Lisans – Mayıs 2005**

ÖZET

HDTABr / NaMMT KOMPOZİTLERININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Smektit kil grubunun bir üyesi olan motmorillonit su ile kolloidal yapıda dispersiyonlar meydana getirir. Birim hücre aralıklarında bulunan değişebilir katyonların cinsi dispersiyonların reolojik ve elektrokinetik özelliklerini belirler. Bu özelliklerin saptanması partiküller arası etkileşimlerin yorumlanmasında kullanılır. Çalışmanın ilk aşamasında kil numunesinin doğal ve Na ile aktifleştirilmiş formu minerolojik ve kimyasal açıdan karakterize edilmiş, akış özellikleri dispersiyon derecesine göre saptanmış, mobilite ve zeta potansiyeli değerlerine göre dispersiyon defloküle bir dispersiyon olarak tanımlanmıştırTezin deneysel kısmında doğal halinde Ca montmorillonit olarak tanımlanan kil ve onun Na aktif formu ile farklı katı oranlarında oluşturulan su bazlı dispersiyonların reolojik parametreleri saptanmış, akış özellikleri belirlenmiştir. %2'lik dispersiyonda mobilite ve zeta potansiyeli ölçümleri yapılarak elektrokinetik yapısı, SEM analizi ile morfolojisi, XRD ve IR analizi ile mikro yapısı incelenmiştir. Kil dispersiyonlarına farklı konsantrasyonlarda ilave edilen HDTABr (heksadesiltrimetil amonyum bromür) katyonik yüzey aktifinin Na aktif montmorillonit dispersiyonlarının morfolojik, reolojik, elektrokinetik özellikleri üzerinde nasıl etkileri olduğu araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bentonit, Yüzey Aktif, Reolojik ve Elektrokinetik ölçümler

Bilim Dalı Sayısal Kodu: 404.01.00

University : **Istanbul Technical University**
Institute : **Institute of Science and Technology**
Science Programme : **Physics**
Programme : **Physical Engineering**
Supervisor : **Prof. Dr. Nurfer GÜNGÖR**
Degree Awarded and Date : **Master–May 2005**

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HDTABr/NaBi ORGANOCLAY

Montmorillonite is one of the member of the smectite group of the clay which creates dispersions that colloidal structure with water. Type of the exchangeable cations where between the unit cell determine the rheological and electrokinetic properties of the dispersions. Determination of the mentioned properties show that interaction degrees between the particules.In the first stage of the investigation; Natural and Na^+ activated clay sample has been characterized by mineralogical and chemical ways, flow properties has been characterized according to degree of clay-water system. Therefore, Dispersion has been characterized as defocule due to the mobility and zeta potential experiments. In the experimental stage of the investigation; Rheological parameters have been determined of the water based dispersions which were prepared with Na activated clay form and natural clay form ,which is described as Ca montmorillonite, for the different solid ratio. According to these properties; flow properties were determined. In the clay-water dispersions, Electrokinetic structure was determined via mobility and zeta potential measurements, morphology was determined via SEM analysis and microstructure was determined via XRD and IR analysis. In the investigation, Hexadecyltrimethyl ammonium bromur (HDTABr) cationic surfactant was added with different concentrations to the Na activated montmorillonite dispersions. Therefore, Effects of the cationic surfactants above the Na activated montmorillonite has been investigated.

Key Words: Bentonite, Surfactants, Rheologic and Electrokinetic Measurements

Science Code:404.01.00

1.GİRİŞ

Su bazlı kil dispersiyonları kolloidal bir yapı gösterirler. Dispersiyonun reolojik ve kolloidal davranışlarını; dispersiyondaki kil partiküllerinin, su moleküllerinin, çeşitli katyonlar ve anyonların birbirleri ile etkileşimleri, partiküllerin morfolojileri, yüzeylerin yük miktarı, katı oranı, ortamın pH'ı , değişebilir katyonların cins ve miktarı belirler.

Killer inorganik tuz, yüzey aktif ve polimer gibi kimyasallarla muamele edilerek pek çok özellikleri değiştirilebilir. Doğal killerin yüzey özellikleri; yüzeylerinde ve birim hücre aralıklarında mevcut olan değişebilir katyonların organik katyonlarla yer değiştirmesi ile modifiye edilebilir (basit iyon değiştirme işlemi). Bentonit dispersiyonlarının reolojik davranışları ve kolloidal durumları (kararlı sol, koagüle bir yapı, jele benzer yapı) organik katyonlardan çok etkilenir. Bentonitik killerin içerdiği değişebilir katyonlar özellikle kuaterner (quaternary) amonyum katyonları ile kolayca yer değiştirebilirler. Neticede kilin yüzeyi yüzeyaktif katyonla kaplanabilir, tabakalar arası aralık da açılabilir. Yüzey hidrofob özellik kazanabilir, şişme özelliği, kolloidal özellikleri, reolojik davranışları değiştirilebilir. Elde edilen kil/yüzey aktif madde (komposit) organo-kil olarak isimlendirilir. Yüzey aktif molekülün tabakalar arasındaki yönlenmesine bağlı olarak tabakalar arası uzaklıkta belirli oranlarda artış gözlenir.

Tez çalışmasının II, III, IV, V. ve VI. bölümleri kuramsal bilgileri, VII. Bölüm ise deneysel çalışmaları kapsamaktadır. II. Bölümde kolloidal dispersiyonların tanımı, sınıflandırılmaları, karakteristik özellikleri, sistemdeki partiküller arası etkileşimler verilmiştir.

III. bölümde kil minerallerinin tanımı, kristal yapıları,kil dispersiyonlarında partiküller arası etkileşimler, smektit grubu bir kil minerali olan montmorillonitin (bentonitin) özellikleri, yapısı, adsorpsiyon yeteneği, kullanım alanları üzerinde durulmuştur.

IV. bölüm reoloji bilgisi, reolojik parameter ve kavramların tanımları, katı-sıvı sistemlerin akış modelleri ve jelleşme hakkında teorik bilgileri içermektedir.

Kuramsal bilgiler kısmının V. bölümünde kolloidal dispersiyonların elektrokinetik davranışlarını tanımlayan mobilite, zeta potansiyeli, yüklü partikülleri çevreleyen elektriksel çift tabaka bilgileri verilmiştir.

VI. Bölümde yüzey aktif malzemelerin yapıları, özellikleri ve yüzey aktif malzemelerin kil dispersiyonlarına ilave edilmeleri durumunda kil partikülleri ile olası etkileşim tavırları belirtilmiştir.

Tezin deneysel çalışmalar kısmında kullanılan Ca montmorillonit olarak tanımlanan kil ve onun Na aktif formu ile farklı katı oranlarında oluşturulan su bazlı dispersiyonların reolojik ölçümleri yapılarak görünür ve plastik viskozite, akma gerilme noktası, histeresis alanı gibi parametreleri saptanmış, sistemin akış davranışı belirlenmiştir. %2 katı oranına sahip dispersiyonların mobilite ve zeta potansiyeli ölçümleri ile elektrokinetik davranışları, SEM analizi ile morfolojisi, , XRD ve IR analizi ile mikro yapısı incelenmiştir. Yüzey aktif malzemelerin ilavesi ile oluşan organokillerin reolojik ve elektrokinetik özelliklerinin yanısıra morfolojik ve mineralojik özellikleri de belirlenmiştir.

Tez çalışmasında Balıkesir Bigadiç Dereiçi yöresi bentoniti kullanılmıştır. Bentonit numunelerinin katyonik yüzey aktif madde ilavesi ile değişen davranışlarını incelemek için katyonik yüzey aktif madde olarak HekzadesitrimetilAmonyum Bromür katyonik yüzey aktif madde kullanılmıştır.

2.KOLLOİDAL SİSTEMLER

2.1.Kolloidal Sistemlerin Tanımı

Çözücü içinde dağılmış, parçacıklarının boyutu içinde çözündüğü çözücü maddenin molekülerinden daha büyük olan malzemelere genel olarak kolloidal sistemler denilmektedir. Dispersiyondaki parçacıkların boyutları 1-2000 nm arasında değişiyorsa dispersiyon kolloidal olarak belirlenir. Parçacıklar çözücü içerisinde tamamen dağılabildikleri gibi süreksiz ve düzensiz bir dağılım da gösterebilirler. Sürekli faz olan dispesiyon ortamı denilen çözücü daha ince taneciklerden oluşur ve tamamen ayrılmış durumdadır. Süreksiz faz olan dispers faz ise daha büyük taneciklidir ve dispersiyon ortamı içinde homojen bir dağılım gösterir.

Kolloidlerin elektrik yüküne sahip olmaları, kristal yapılarındaki yer değiştirmeleri, iyon absorbe edebilme yetenekleri gibi özelliklere sahip olmalarının sonucudur. Elektrik yükleri kolloidal sistemlerin görünümlerini ve dispersliğini etkilerken oluşan elektriksel çift tabaka ise sistemin reolojik ve elektrokinetik özelliklerinin belirlenmesinde etkin rol oynar.

2.2 Kolloidal Dispersiyonlarda Parçacıklar Arası Kuvvetler

Parçacıkların birbirileriyle etkileşimlerini sağlayan kuvvetler, kolloidal parçacıkların ya da elektriksel çift tabaka sistemlerinin birbirilerine yaklaştıklarında ortaya çıkan kuvvetlerdir. Bu kuvvetler DLVO ve non-DLVO kuvvetleri olarak ayrılırlar. DLVO kuvvetleri Van der Waals çekmesi, elektrostatik kuvvetler, browniyen hareket, difüzyon, çift tabaka itmesi veya çekmesi olarak tanımlanırken, non-DLVO kuvvetlerine örnekler ise sterik etkiler, köprüleme etkileşimi ve hidrofobik etkiler olarak gösterilebilir. Kolloidal dispersiyonlardaki kuvvetler parçacıklar arası erişim mesafeleriyle değişim gösterebilirler, kuvvetler yapılarına balı olarak itici veya çekici olabilirler.

2.3.Kolloidal Sistemlerin Sınıflandırılması

Kolloidal sistemler sistemi oluşturan parçacıkların molekül boyutlarına göre ya da fazlarına göre sınıflandırılabilirler. Genel olarak kolloidal dispersiyonları dispers ve dispersiyon fazlarına göre sınıflandırmak gerekirse:

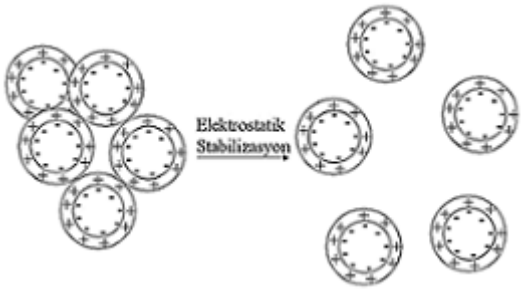
Tablo2.1. Kolloidal dispersiyonların dispers ve dispersiyon fazlarına göre sınıflandırılması

Disperse Faz	Dispersiyon Fazı	İsimleri	Örnekler
Gaz	Sıvı	Fom	Köpük
Gaz	Katı	Katı Fom	Sünger
Sıvı	Gaz	Aerosol	Sis, bulut, duman
Sıvı	Sıvı	Emülsiyon	Süt
Sıvı	Katı	Katı Emülsiyon	Krem, losyon
Katı	Gaz	Aerosol	Duman, toz
Katı	Sıvı	Dispers ya da kolloidal çözelti	Süspansiyon, çamur
Katı	Katı	Katı dispersiyon	Bazı alaşımlar ve camlar

2.4. KOLLOİDAL SİSTEMLERDE STABİLİZASYON

Bulundukları ortam içinde küçük parçacıklardan oluşan kolloidal sistemler termal enerji ile rastgele (brovniyen) hareketleri sonucu sıklıkla birbirileriyle çarpışırlar. Çarpışmalarla birbirilerine tutunan parçacıkların hareketleri yavaşlar ve gittikçe artan tutunmalar sonucunda yığılmalar büyür. Bu yığılmalar daha büyük kümeler (floklar) oluşturur. Oluşan bu flokların hareketleri yavaşlar dolayısıyla mobiliteleri yani hareketlilik kabiliyetleri düşer ve çökerler. Katkı olarak tuz kullanılmışsa koagülasyon, polimer ya da yüzey aktif kullanılmışsa flokülasyon olarak tanımlanır. (Kolloidal dispersiyonlar için floküle olmuş veya stabil durumda da denir.)

Ortamdaki katkılar uzaklaştırıldığında sistem eski durumuna kavuşuyorsa dispersiyon kendini yenileyebiliyor demektir. Bu olaya da stabilizasyon ya da deflokülasyon denir. Stabilizasyon iki durumda gerçekleşebilir; sterik stabilizasyon (Şekil 2.1) ve elektrostatik stabilizasyon (Şekil 2.2). Parçacıklar aynı elektrik yükünü taşıyan tabakalarla çevrelendiğinde aralarında oluşan elektrostatik bir itme elektrostatik stabilizasyon olarak adlandırılır. Bazı katkıların parçacıklar tarafından adsorblanması sonucu parçacık yüzeyleri bu maddelerce kaplanır ve parçacıklar birbirilerine yaklaşamazlar. Bu etkiye ise sterik stabilizasyon adı verilir.



Şekil 2.1. Kolloidal sistemlerin elektrostatik stabilizasyonu



Şekil 2.2. Kolloidal dispersiyonların sterik stabilizasyonu

3.KİLLER

3.1.Kil Minerali

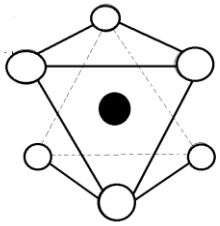
3.1.1. KİL MİNERALİNİN TANIMI

Toprak, kendisini oluşturan tüm yapıların birbirine karıştığı heterojen bir sistemdir. Bundan dolayı, toprağı oluşturan bileşenlerinin her birinin tek tek özelliklerini ortaya çıkarmak oldukça zordur. Bundan dolayı, toprağı oluşturan kil gibi yapıların başlı başına özelliklerini incelemek oldukça uygundur [26]. Kil, toprağın en küçük bileşeni ve kolloidal kısmını oluşturan, yeterli miktar su ile karıştırıldığında plastik karakter gösteren yani işlenebilir özellik kazanan, kurutulduğunda katılaşan, fırınlandığında ise daha da sertleşen, ince taneli minerallerden oluşmuş malzeme olarak tanımlanabilir. Killeri oluşturan boyutları 2 μm'den küçük minerallere kil minerali denir. Kil mineralleri, killere bahsedilen özellikleri kazandıran kısmıdır. Boyutlarının küçük olması ile reolojik özelliklerin belirlenmesinin yanı sıra yüzey yükü, değişebilir katyonları, kenar yüzey yük yoğunluğu ve yapısı gibi özelliklerin belirlenmesinde etkin rol oynar [10]. Killerin genel olarak yapılan kimyasal analizleri sonucunda yapılarında silika, alümina, su, demir, alkali ve toprak alkali içerdikleri gözlemlenmiştir. Bazı killer yapılarında kil minerali olmayan illit, kuartz, feldespar gibi mineraller de içerirler. Mineralojik bileşiminde %90'a kadar kil minerali bulunduran kayaçlara kil denilmektedir, önemli kil mineralleri olarak kaolin, smektit, sepiyolit, holosit, paligorsit sayılabilir.

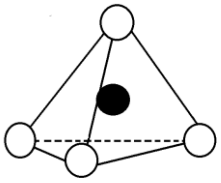
3.1.2.KİL MİNERALİNİN KRİSTAL YAPISI

Kil mineralinin yapısı temelde iki tip atomik kristal yapı ile oluşur. Bunlardan ilki düzgün sekizyüzlü (oktahedral) yapıda olup üçer oksijen ya da hidroksilden oluşan iki tabaka arasında sıkıca paketlenmiş katyon (alüminyum, demir ya da magnezyum) bulunduran atom yapısı modelidir. Bu yapı ünitesine gibsit adı verilmiştir (Şekil 3.1.1). Diğer yapı modeli ise düzgün dörtyüzlü (tetrahedral) yapıda olup kenarlarında oksijen atomu bulunduran düzgün dörtyüzlünün ortasında bir silikon atomunun yerleşmiş olduğu yapıdır. Bu yapı ünitesine ise silika adı verİlmiştir. (Şekil 3.1.2) Bir gibsit ve bir ya da iki silika tabakasının oluşturduğu

yapıya birim katman denilir. Birçok kil mineralinde birim katmanlar birbirlerine paralel olarak tutunurlar. Birim katmanlar birbirileri ile yüzey-yüzey şeklinde etkileştiklerinde kristal örgü olarak adlandırılırlar.



Şekil 3.1.1 Düzgün sekizyüzlü hücre



Şekil 3.1.2 Düzgün dörtyüzlü hücre

3.1.3 KİL MİNERALLERİNİN SINIFLANDIRILMASI

Kil minerallerinin sınıflandırıldığı mineralojik özelliklerinin başında kristal yapıları başlıca gelen özelliğidir. Kil mineralinin kristal yapıları bu temel ünitelerinin oluşturdukları örgü tabakalarının değişik kombinasyonlarla üst üste gelmeleriyle birbirilerinden farklanır ve bu farklılığa göre sınıflandırılırlar. Temel örgülerin oluşturduğu tabakalar bir düzgün dörtyüzlü, bir düzgün sekizyüzlü ise 1:1 tabakalı (kaolinit gurubu), iki düzgün dörtyüzlü bir düzgün sekizyüzlü ise 2:1 tabakalı (smektit, vermikülit, mika), iki düzgün sekizyüzlü, bir düzgün dörtyüzlü ve bir düzgün sekizyüzlü ise 2:1+1 tabakalı (klorit grubu) olarak adlandırılırlar.

Tablo3.1.Kil minerallerinin Sınıflandırılması

Sınıf ve Yapı	Tabaka	Grup	Çeşit
Yaprak Yapısındaki Killer	2 Tabakalı	Kaolen	Kaolinite Dickite Nacrite
			Refrakter Killer
			Anauxite Allophane
		Halosit	Halloysite Metaholloysite
	3 Tabakalı	Montmorillonite	Montmorillonite (Bentonite)
			Nontronites
			Bedelit
		İllit veya Bravaisitiq	İllit
İplik Yapısındaki Killer	Lifli	Sepiyolit	Sepiyolit
		Paligorsit	Palygorskites (attapulgites)

3.1.4. KİLLERİN KARAKTERİSTİK ÖZELLİKLERİ

Killerin karakteristik özelliklerinden başlıcaları arasında geniş yüzey alanları, yüzey yükleri ve bu yüzey yüklerinin oluşturduğu elektriksel özellikler, iyon değiştirme kapasiteleri, tanecik boyutları, ısıya karşı davranışları, suda şişebilme ve adsorbsiyon yetenekleri sayılabilir. Smektit ve vermikülitler su moleküllerinin içlerine girebileceği iç yüzeylere sahiptirler [1]. Tabakalar arasında 10 A º ’ dan daha büyük bazal boşluklar olabilir. Tabakalarındaki elementlerin daha düşük değerlikli başka elementlerle yer değiştirmeleri sonucu çoğu kil minerali net negatif tabaka yüküne sahip olurlar. Kil mineralleri iyonları adsorblayarak onları değişebilir formda tutarlar. Basal boşluğun genişlemesinin büyüklüğüne göre montmorillonitlerde 2 çeşit şişme meydana gelir: kristalsi şişme, su moleküllerinin birim tabakalar arasına girmesi ile

oluşurken osmotik şişme, değişebilir katyon olarak Na^{+}, Li^{+2} gibi hidratlı katyonlara sahip montmorillonitler 30–40 Aº'a kadar şişebilirler. Buna osmotik şişme denir. Kil partiküllerinin sıcaklık ve elektrolit gibi koşullar altında kümelenmeleri sonucu akış özelliklerinde değişimler olabilir, kil partiküllerini düzenlemek ve bu gibi davranışları engellemek için çeşitli katkılar ya da polimer ilave edilebilir [12].

3.2.KİL-SU SİSTEMLERİ

3.2.1.KİL-SU SİSTEMLERİNİN YAPISI

Parçacık boyutu 0.002 μm ile 2 μm arasında olan killer geniş yüzey alanları, yüzey yükleri, değişebilir katyonlarının varlığı ve küçük partikül boyutlarından dolayı su içinde kolloidal yapı oluştururlar. Sulu ortamlarda kil mineralleri birbirileriyle, ortamdaki su molekülleriyle ya da ortama katılmış herhangi bir katkı varsa onların özelliklerine bağlı olarak değişir. Su molekülleri direkt olarak kil parçacıklarının yüzeylerine tutunarak onların fiziksel özelliklerini değiştirirler.

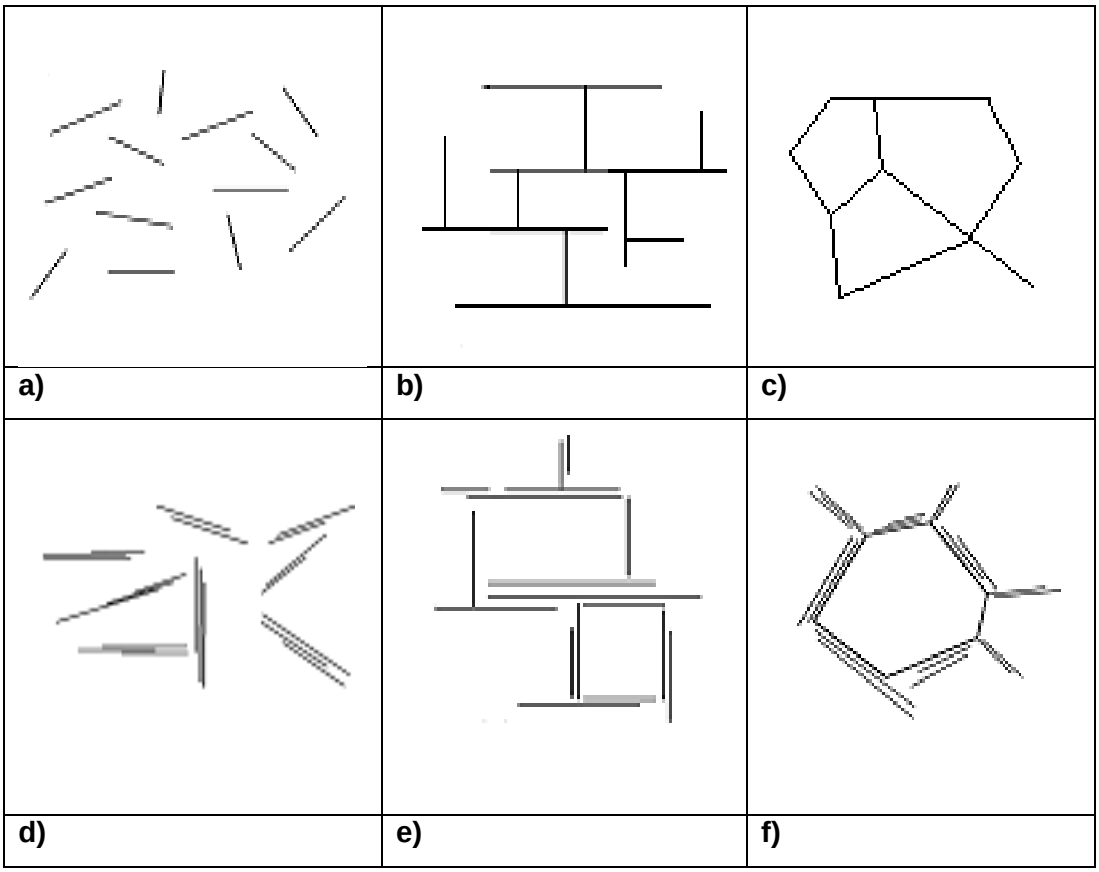
3.2.2.KİL-SU SİSTEMLERİNDE MEYDANA GELEBİLECEK ETKİLEŞME TİPLERİ

Sulu ortamlardaki kil partikülleri birbirileri ile etkileştiklerinde genel olarak üç tip partikül bitişmesi meydana gelir. Bunlar;

Yüzey – Yüzey (Face [-] / Face [-]) Bitişmesi

Kenar – Yüzey (Edge [+] / Face[-]) Bitişmesi

Kenar – Kenar (Edge [+] / Edge [+]) Bitişmesi



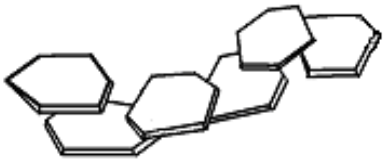
Şekil 3.2.1 Kil minerallerinin kümeleşme modelleri: (a) dispers ve defloküle, (b) agregat oluşturmuş fakat defloküle (F/F bitişmesi), (c) E/F floküle olmuş fakat dispers, (d) E/E floküle olmuş fakat dispers, (e) E/F floküle olmuş ve agregat oluşturmuş, (f) E/E floküle olmuş ve agregat oluşturmuş.

Kil partikülleri EF ya da EE etkileşimleriyle birbirilerine tutunduklarında Card-House denilen bir yapı oluşur ve bu yapı sistemin non-Newtoniyen akmasına yol açar. FF bitişmeleri sonucunda ise card-house yapıya oranla daha kalın ve daha dispers üç boyutlu band-like ağ yapı oluşur. Card House yapı modeli U.Hofmann tarafından belirlenmiştir (2). Bu yapı modeli kil mineralinin jel formunun anlaşılmasında önemli bir adımdır. EF yapıdaki bir card-house yapı, asidik ortamdaki kayma geriliminde değişime neden olur. Yüksek pH değeri, pozitif kenarların tekrar yüklenmesine yol açar ve Card-House yapı kırılır ve kayma gerilimi minimum değere düşer.(2) . En yüksek ve en düşük pH değerleri arasında küçük kenar yük yoğunluklarından dolayı card hause yapının kırılması için kayma geriliminde azalmaya yol açar, minimum kayma geriliminde kenarlardaki net yük miktarının düşük olduğunu varsayarlar ve Van der Waals kuvvetleri çekici bir potansiyel yaratır[21].



(a) (b)

Şekil 3.3. Card house yapı a) E/F bitişmesi b) E/E bitişmesi



Şekil 3.4. Band-like yapı F/F bitişmesi

Asitler sadece ortama proton vermesi ile kil dispersiyonunun davranışını değiştirmez aynı zamanda, elektrolit (tuz) olarak etkileyebilirler ve kil minerallerinin parçacıkları tarafından absorbe edildiğinde parçacık-parçacık etkileşimlerini değiştirebilirler [3].

3.3.BENTONİT

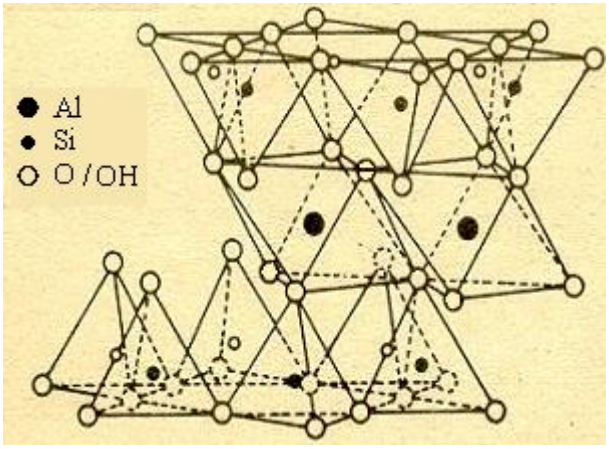
3.3.1.BENTONİTİN TANIMI

Bentonit, smektit gurubu killerden olup, ilk kez A.B.D.'de Wyoming eyaleti Ford-Benton yakınlarında bulunmuş plastisitesi yüksek kolloidal özellik gösteren bir çeşit kildir. İlk kez W.Knight isimli araştırmacı tarafından bentonit adı verilmiştir[4]. Aynı özellikte başka bir kile Fransa'nın Montmorillon bölgesinde rastlanmış ve genel olarak bu özellikleri taşıyan killere bentonit denilmiştir. Smektit kili ile aynı özelliklere sahip olmasından dolayı bu killerin grup adı smektit olarak bilinmektedir. Endüstride çok fazla kullanım alanına sahip olan bentonit, montmorillonit kilinin ticari ismi olarak bilinir. Endüstride çok fazla kullanım alanına sahip olmasının nedenleri olarak kolloidal yapı göstermeleri, partiküllerinin elektrik yüklü olmaları, gelişmiş sıvı

emicilikleri, suda oldukça fazla şişebilmeleri boyutlarının küçük spesifik yüzey alanlarının büyük oluşu ve yüksek plastisite ile adsorpsiyon yetenekleri sayılabilir. Bentonitin tabakalı yapısı ve iyi bir iyon değiştirebilme kapasitesine sahip olması jelleşmesini sağlayan başlıca faktördür. Özellikle bentonitin kristal yapısına kolayca girebilen Na^+ iyonlarının etraflarının su tabakaları ile örülerek iyon çapının artması sonucu tabakaların şişerek ayrılması bentonitin jelleşmesini sağlar.

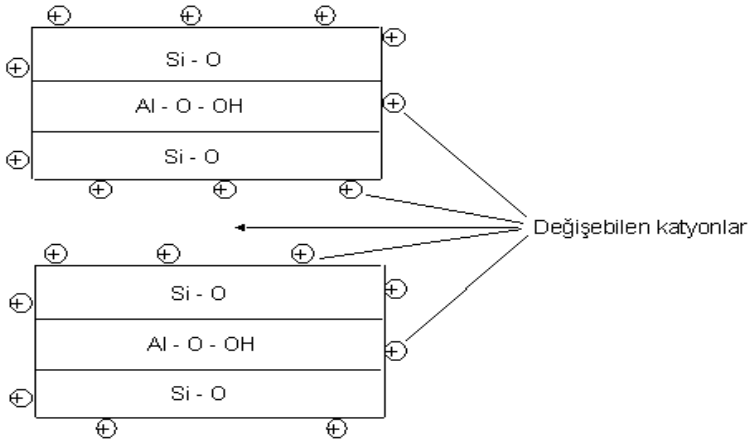
3.3.2. BENTONİTİN KRİSTAL YAPISI

Tüm smektit grubunda olan killer gibi bentonitte 2:1 tabakalıdır. Bentonitler $Al_2 Si_4 O_{10} (OH)_2$ formülünden türetilebilirler. İki düzgün dörtyüzlü (silika) tabaka arasında bir düzgün sekizyüzlü (gibsit) tabakası olan birim hücrelerin üst üste gelmeleriyle oluşurlar. Tetrahedral ve oktahedral tabakalardaki benzer simetri ve aynı boyut oksijen atomlarının bu tabakalar arasında paylaşılmasını olanaklı kılar. Tetrahedral tabakadan çıkan dördüncü oksijen atomu oktahedral tabaka tarafından ortak kullanılır [1].



Şekil 3.5. Bentonitin kristal yapısı

Alumina ve silika tabakaları arasında kuvvetli bir iyonik bağ olmasına karşın tekrarlanan birim tabakalar birbirlerine zayıf Van Der Waals kuvveti ile bağlanmıştır.[5] Bu yüzden sulu ortamlarda su molekülleri ve organik moleküller tabakalar arasına kolayca girip birim hücrenin genişlemesine yani kilin şişmesine neden olabilirler.



Şekil 3.6. Bentonitin tabakalı yapısı

Birim hücrelerin içindeki Si ve Al atomları daha az değerlikli atomlarla yer değiştirebilirler. Al^{+3} yerine Fe^{+2}, Mg^{+2}, Li^{+2} gibi iyonlar veya Si^{+4} yerine Al^{+3} iyonunun gelmesi ile yapıların elektriksel dengeleri bozulur ve + yük eksikliğinden dolayı yüzeyler negatif yüklü olur. Kenar yüzeyler ise kırık bağlardan dolayı pozitif yüklüdür.

2:1 kil minerali adsorpsiyon, inorganik katyonlarla ve katyonik bileşiklerle iyon değişimi, organik katyonlarla iyon değişimi, inorganik ve organik anyonlarla bağlanma, organik bileşenler aşılama, asitlerle reaksiyon, tabakalar ve parçacıklar arası polimerizasyon, fiziksel uyarımlar gibi metotlarla modifiye edilebilir.

İki silikat tabakası arası mesafe 1–2 nm arasında değişir. Organik materyallerin değişimi silika tabakaları arası mesafeyi artırır ve iki tabaka arası ilişkiyi azaltır hatta keser ve nanoboyutlarda bentonit-organik kompozitler oluşturur. Bu tür inorganik-organik hibrid tasarımları oldukça gelişmiş özelliklere yol açan oldukça küçük inorganik materyaller oluşumu, inorganik materyallerin iki boyutlu yapılarından kaynaklanan gelişmiş bariyer özellikleri gibi özelliklere yol açar [22].

3.3.3. BENTONİTLERİN KARAKTERİSTLİK ÖZELLİKLERİ

3.3.3.1. DEĞİŞEBİLİR KATYONLAR

Bentonitlerin kristal yapısını oluşturan tetrahedral (düzgün dörtyüzlü) ve oktahedral (düzgün sekiz yüzlü) yapıların içinde bulunan katyonlar olan Al^{+3} ve Si^{+4} birbirileriyle yer değiştirebilirler. Bu tip yer değiştirmeye izomorf yer değiştirme denir. Bu yer

değiştirmeler sonunda katyonların farklı yük miktarlarından dolayı bulundukları yapılarda elektriksel yük dengeleri bozulur ve pozitif yük fazlalıkları oluşur. Bu durum tabakaların yüzeylerinin negatif olarak yüklenmesine neden olur. Negatif yükler, çevrelerinde bulunan katyonları adsorplarlar. Bu katyonlar elektriksel olarak nörtlenmeyi sağlarlar ve zayıf elektriksel kuvvetlerle tutunurlar, adsorplanan bu katyonlar ortama eklenen başka katyonlarla yer değiştirebilirler. Bu yüzden bu katyonlara değişebilir katyonlar denilir. En çok görülen değişebilir katyonlar H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} ve Al^{+3} dir. Doğal olarak oluşan smektit grubunun tabakaları arası değişebilir katyonları Ca^{+2} dir [1]. Değişebilir katyonlar tabakaların içlerinde değil yüzeylerinde olduklarından temel yapıda herhangi bir değişikliğe neden olmazlar. Bentonit ve Kaolint killer inorganik katyonları ve kuaternar amonyum katyonlarının değişimi ile kolaylıkla modifiye edilebilirler. Bu sonuç bentonitlerin tekrarlanan tabakaları arasının açılmasının yanı sıra kilde yeni soğurma siteleri gösterir, daha da önemlisi yer değiştiren organik katyonlar zayıf hidratlıdır. İnorganik katyonların organik katyonlar ile yavaş yavaş değişimi ile kilin yüzey özellikleri yüksek hidrofiliklikten artan organofilikliğe (hidrofobikliğe) dönüşürler [28] .

Killerin değişebilir katyonlarının miktarı 100 g kuru kil numunesi için ölçülür. Ölçüm birimi miliekivalanttır. Bu doğrultuda katyon değiştirme kapasitesinin (C.E.C) tanımını vermek gerekirse 100 g kil tarafından içerilen katyonların miliekivalant sayısı olarak tanımlanabilir. Diğer bir ifade ile belirli koşullar altında toprağın içerdiği değişebilen katyonların toplam miktarını ifade eden terim olarak tanımlanabilir. Bentonit için değişebilir katyon kapasitesi 80 – 150 miliekivalanttır. [6]. Birim olarak m.e. / 100 gram kullanılır. Bentonit için değişebilir katyonların miktarı ve cinsi kilin özelliğini ve kolloidalliğini etkiler. Bağıl nem, pH, spesifik iletkenlik, geçirgenlik, gözeneklilik, suda şişebile kapasitesi, rehidrasyon hızı, disperse olabilme derecesi, partikül dağılımı gibi özellikler kilin net yük miktarına ve değişebilir katyonların cinsine bağlıdır [7].

3.3.3.2 TANECİK BOYUTU VE ADSORBLAMA ÖZELLİĞİ

Genel olarak bentonitlerin tabakaları arası mesafeleri 1 nm ile 100 nm arasındadır. Killer sulu ortamlarda tabakalarının arasında büyük oranda su molekülleri tutabilmelerinden dolayı parçacık boyutlarının ölçülerinde değişmeler gözlenebilir. Değişebilir katyonların cins ve miktarı bentonitlerin parçacık boyutlarını etkilemektedir. Örneğin Na bentonit Ca bentonite oranla daha küçük boyutta parçacık içerir. Killerin tanecik şekli ve büyüklüğü endüstride ki kullanım alanları

açısından önemlidir. Partikül boyutu küçüldükçe yüzey alanı artmaktadır. Saf bir smektit için yüzey alanı 800 m^2 / gr ‘ dır [8] .

Tabakalardan oluşan birim hücreler birbirilerine zayıf van der Waals bağları ile bağlıdırlar. Bu durum su ve sulu çözeltilerin kolaylıkla hücreler arasına girebilmesine neden olur. Killer yüzeylerinde negatif, kenarların da ise kırık bağlardan dolayı pozitif yük taşırlar. İyonik yapıda organik malzemeli çözeltilerle karşılaştıklarında moleküllerin negatif uçları killerin pozitif kenarlarına, pozitif uçları ise killerin negatif yüzeylerine tutunurlar. Su molekülleri de dipol özellik gösterdiklerinden dolayı benzer şekilde killer tarafından adsorplanırlar [29].

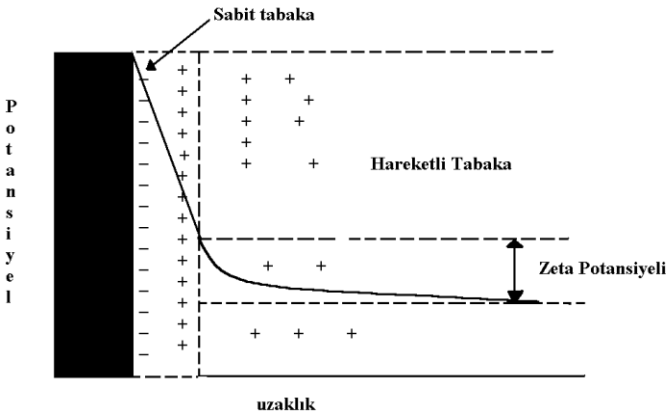
Benzer şekilde değişebilir katyonlarda kilin adsorpsiyon yeteneğini etkiler. Kuru kilde negatif yüzeyler yüzeyler tarafından tutularak sistemi nötrleyen katyonların yanı sıra ortamda fazla olan katyonlar sulu ortamlarda serbest kalırlar ve difüze olma eğilimi gösterirler ancak bu eğilim taneciğin kendi elektrik alanı tarafından sınırlanır.

3.3.3.3. ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLER

Bentonit partiküllerinin birim hücreleri içlerindeki katyonların izomorf yer değiştirmeleri sonucu yüzeyleri negatif, kenarları ise kırık bağlardan dolayı pozitif yüklüdür. Herhangi bir sıvı çözelti içine bırakılan kilin yüzey ve kenarları her iki kısmın da kendilerine göre sıvı içindeki zıt yükle çevrelenirler. Kili çevreleyen bu yükler yüzeyden difüze olma eğiliminde olmalarından dolayı aynı anda itme ve çekme kuvvetleri ortaya çıkar. İyonların yoğunluğu sebebiyle itme ve çekme kuvvetleri yüzeyden uzaklaştıkça eksponansiyel olarak azalır. Birbirine zıt yüklerden meydana gelen bu katı–sıvı ara yüzeyine elektriksel çift tabaka denir. Parçacık boyutu, çözeltinin iyonik şiddeti gibi büyüklükler elektriksel çift tabakayı etkileyen büyüklüklerdir.

Elektriksel çift tabaka sabit ve hareketli olmak üzere iki kısımdan oluşur. Parçacık yüzeyindeki iyon konsantrasyonu bu yüzeyde daha büyük olan çekme kuvvetinin etkisiyle çift tabakanın dış yüzeyinden difüze olma eğiliminde olan iyonlara göre daha fazladır. Bahsedilen iki yüzey olan parçacık ve sıvı yüzeyi arasında kalan ara yüzey potansiyeli yani sabit tabaka ile geçiş tabakası arasında kalan bölgenin potansiyeli zeta potansiyeli olarak adlandırılır. Zeta potansiyelinin miktarı parçacıklar arası etkileşmenin bir ölçüsüdür. Parçacığın büyüklüğü, yüzey yükünün miktarı,

cinsi, ortamın pH'ı ve çözücünün elektriksel özellikleri zeta potansiyelinin değerini etkiler.



Şekil 3.7. Elektriksel çift tabaka ve zeta potansiyeli

3.3.4.BENTONİTLERİN KULLANIM ALANLARI

Bentonitler suda veya sulu çözeltilerle şişebilme özelliği, kolloidal davranışları, yüksek plastisiteye sahip olması, ağartma ve bağlayıcı özelliklerinden dolayı çeşitli alanlarda çok eski çaplardan beri kullanılan bir kil çeşididir [9]. Kullanım alanlarının başında seramik hamurunun plastisitesini arttırabilme özelliğinden dolayı seramik sanayii gelir. Kuruma işlemi sırasında meydana gelebilecek çatlama, kırılma gibi olası durumların olma ihtimalini azaltır, ateşe dayanıklıdır ve pişme renkleri beyaz olduğundan dolayı estetiktir.

Bağlayıcı ve ince taneli olmalarından dolayı döküm ve paketleme sanayiinde kum taneciklerini bağlayıcı olarak kullanılır.

Şişme ve suyu çok fazla adsorplayarak suyu geçirmeme özelliklerinden dolayı sondaj sanayiinde, yangın söndürücü yapımında kullanılır.

Adsorbe edebilme yeteneklerinden dolayı boya, mürekkep, emaye endüstrisi ve yağların ağartılmasında kullanılır.

Şarap, bira ve meyve suyunun yapımında bulanıklık veren maddelerin floküle edilmesinde kullanılır.

Merhemlerde dolgu maddesi olmak üzere ilaç sanayiinde, diş macunu, bazı kozmetik ürünlerinde kullanılırlar.

Katyon değiştirebilme özelliğinden dolayı gübre yapımında ve hemen hemen sahip olduğu tüm özelliklerinden dolayı inşaat sanayiinde kullanılırlar.

Son yıllarda nükleer atık radyoaktif elementlerin kil üzerine tutunma özelliklerinden yararlanılarak killer ile çevrelenerek etkisiz hale getirebilme çalışmaları devam etmektedir[10].

Ayrıca demir tozlarının paletlenmesinde, hayvan yemi yapımında, evcil hayvanların altlarına yayılabilecek atıkların kolay temizlenmesinde, petrol rafinasyonunda ve daha birçok alanda da bentonit kullanılmakta, kullanım alanları günden güne artmaktadır.

3.3.5 TÜRKİYEDE BULUNAN BENTONİT YATAKLARI

Dünyanın en önemli bentonit rezervleri Amerika Birleşik Devletleri, Rusya, Yunanistan, Almanya, Japonya, İtalya, İspanya ve İngiltere'de bulunmaktadır. Türkiye'nin en önemli bentonit yatakları ise; Çanakkale, Edirne, Ankara, Eskişehir, Kütahya, Balıkesir, Çankırı, Konya, Çorum, Tokat ve Ordu illerindeki bentonit yataklarıdır. Bunlardan sondaj çamuru olarak kullanılabilecek bentonit yatakları Ankara ve Tokat, döküm bentoniti olarak kullanılabilecek bentonit yatakları Çankırı, Çorum, Çanakkale, kağıt ve deterjan yapımında kullanılabilecek aynı zamanda yağların ağartılmasında kullanılabilecek bentonit yatakları Edirne, Ordu, Balıkesir, Kütahya ve Eskişehir illerinde bulunan yataklardır.

Türkiye'nin toplam potansiyel bentonit rezervi 2000 yılı itibarı ile 280.800.000 ton'dur. En büyük rezervler toplam 200.000.000 ton ile Tokat Reşadiye-Akdoğmuş-Kaşpınar civarındadır. Burayı 50.000.000 ton rezerv ile Edirne-Enez takip eder. Çankırı bölgesinin rezervi ise 1.450.000 ton'dur.

4.REOLOJİ

4.1.AKIŞKANLAR

Akabilen ve herhangi bir kayma kuvvetine bir direnç gösteremeyen maddelere genelde akışkan denilmektedir. Faz geçişleri ve ara fazları gözetmeksizin sıvılar ve gazlar için de akışkan terimi kullanılmaktadır. Akışkanlar çok küçük bir kuvvetin etkisiyle bile çok büyük bir değişime uğrarlar. Akışkanların akış özellikleri ve davranışları, belirli koşullarda dış kuvvetler uygulandığında maddenin akışı ve deformasyonu bazı temel fiziksel kanunlar ve kurallarla ifade edilmektedir [11]

4.2.REOLOJİ

Reoloji, maddelerin mekanik kuvvetler etkisi altındaki deformasyonu (şekil bozukluğu) ve akış özelliklerini inceleyen bilim dalının genel adıdır. Genel olarak akışkan molekülleri ile akış yüzeyleri arasında oluşan sürtünme kuvvetinin akış özelliklerine etkisini yorumlar. İlk olarak 1929 yılında Indiana'da bulunan Lafayette koleji profesörlerinden E. C. Bingham ve M. Reiner tarafından bu isimle tanımlanmıştır [19]. Akışkanların akıcılığı ile ilgili özellikler '' reolojik özellikler'' olarak adlandırılırlar. Elastiste, Plastisite ve viskozite reolojinin başlıca konuları arasında yer almaktadırlar. Sanayi ve diğer bilim dalları arasında önemli bir yere sahip olan reoloji; boya, kauçuk, yağ, asfalt gibi çok çeşitli malzemelerde ve kozmetik sanayiinde çalışılmakta olup, bugün polimer reolojisi, bioreoloji ve süspansiyonların reolojisi gibi dallara ayrılmaktadır.

4.3. VİSKOZİTE

Hareket halindeki akışkanın farklı hızlardaki tabakaları arasında oluşan kayma geriliminin bu tabakalar arasındaki kayma hızına oranına başka bir deyişle tabakaların hareketine karşı olan direncine viskozite denilmektedir. Viskozite sıvının

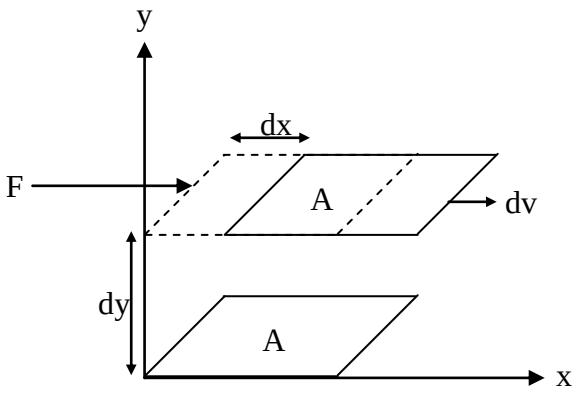
cinsine ve sıcaklığa bağlı olarak değişir. Viskozite'nin SI birim sistemindeki karşılığı N.s / m^2, CGS birim sistemindeki karşılığı ise Poise 'dur. 1 Poise= 10^{-1} N.s / m^2 dir.

4.4. NEWTON AKIŞ KANUNU

Malzemelerin reolojik özelliklerini belirleyen büyüklükler (viskozite, kayma gerilimi, kayma hızı gibi...) newton kanunu ile tanımlanır. Bir sıvı içerisine aralarındaki mesafe dy, karşılıklı yüzeyleri A olan birbirilerine paralel iki sıvı tabakası düşünelim. Bu iki sıvı tabakası arasında dv kadar bir hız farkı yaratmak için üstteki tabakaya bir miktar kuvvet uygulanmalıdır. Newton bu kuvveti

$$\tau = \frac{F}{A} = \eta \frac{d\gamma}{dt} = \eta \frac{d}{dt}\frac{dx}{dy} = \eta \frac{dv}{dy} \qquad (4.1)$$

bağıntısıyla tanımlanmıştır. Birim yüzeye düşen kuvvet F/A (N / m^2) kayma gerilimi ya da zor olarak adlandırılır. Birimi Pascal (Pa) 'dır. Parçacıklar arası birleşmeyi belirten bir büyüklüktür [12]. Bu durumda dv / dy (dγ / dt) hız gradiyenti ya da kayma hızı olarak tanımlanır ve birimi 1 / s'dir. Kayma hızı ve kayma gerilimi birbirileri ile orantılıdır. Buradaki orantı katsayısı η viskozite olarak tanımlanır ve birimi Pa.s 'dir. Genel bir ifade ile viskozite, akışkan hareket halinde iken moleküller arasındaki sürtünmeden meydana gelen kaymaya yani akmaya karşı sistemin gösterdiği dirençtir.



Şekil 4.1. Birim alana uygulanan kuvvet ve hız arasındaki ilişki

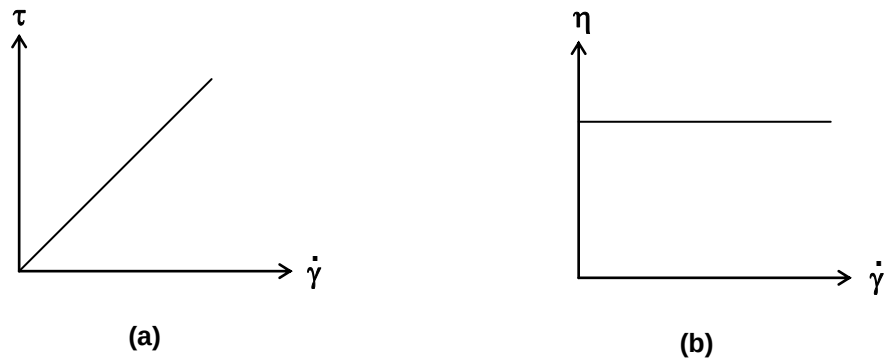
Reolojiye göre akışlar viskozite açısından ‘’Newtoniyen Akış’’ ya da ‘’Newtoniyen Olmayan Akışlar ‘’ olmak üzere ikiye ayrılır.

4.5. NEWTONiYEN AKIŞLAR

Kayma hızı ile Kayma gerilimi arasındaki ilişki lineer ise ve viskozite (sıcaklığa ve basınca bağlı olmaksızın) sabit bir değer alıyorsa bu tip akışlara Newtoniyen akış denilir. Newtoniyen akışlarda kayma hızı ve kayma gerilimi grafiği sabit sıcaklık ve sabit basınç altında sıfırdan başlayan doğrusal bir eğridir.

$$\tau = \eta \, \gamma \tag{4.2}$$

Grafiğin eğimi viskozitenin değerini verir. Bu tür malzemelerin akış davranışını belirlemek için sadece viskozitenin değerini bilmek yeterlidir. Viskozite, kayma hızı ile değişmez, kayma işlemi devam ederken viskozite sabit kalır. Sıvıda ki gerilim kayma işleminin kesilmesi durumunda hemen sıfıra iner. Hava, su, çok sulu kil dispersiyonları Newtoniyen akışlara örnek gösterilebilir.



Şekil 4.2. Newtoniyen akışların (a) kayma gerilimi-kayma hızı, (b) viskozite-kayma hızı grafikleri

4.6. NEWTONİYEN OLMAYAN AKIŞLAR

Kayma hızı ile kayma gerilimi arasındaki ilişkinin lineer olmadığı akışlara Newtoniyen olmayan akışlar denilmektedir. Newtoniyen akışa uymayan bazı akışlar gözlenebilir. Bu durumlarda enerji akış sırasında bazı başka olaylar da kaybedilebilir. Kil dispersiyonunda, kil partikülleri arasındaki bağları kırmak ya da onlar arasındaki bağları kurmak için daha fazla enerji ye gereksinim olabilir. Bu durumda kayma hızı ile kayma gerilimi arasında ki lineer ilişki bozulur. Akış, kayma hızı ile kayma gerilimi arasında sabit bir değere sahip olmaz ve viskozite kayma hızı ya da kayma zamanı ile değişir yani bu tip akışlarda viskozite sabit değildir, kayma hızı kayma gerilimi ile değişir.

$$\tau=\tau_0+\eta\gamma^n \qquad (4.3)$$

τ_0 , başlangıç akma gerilme değeri, n akış davranış indeksi, η , kayma Gerilme değerine bağlı olarak değişen değişken viskozitedir.

Newtoniyen olmayan akışlar tek bir viskozite değeri ile ifade edilmezler. Bu tip akışlarda iki farklı viskozite söz konusudur.

1) Görünür Viskozite: Akışkanın belli bir kuvvet etkisi altında veya belirli bir hızla akışı sırasında gösterdiği dirençdir.

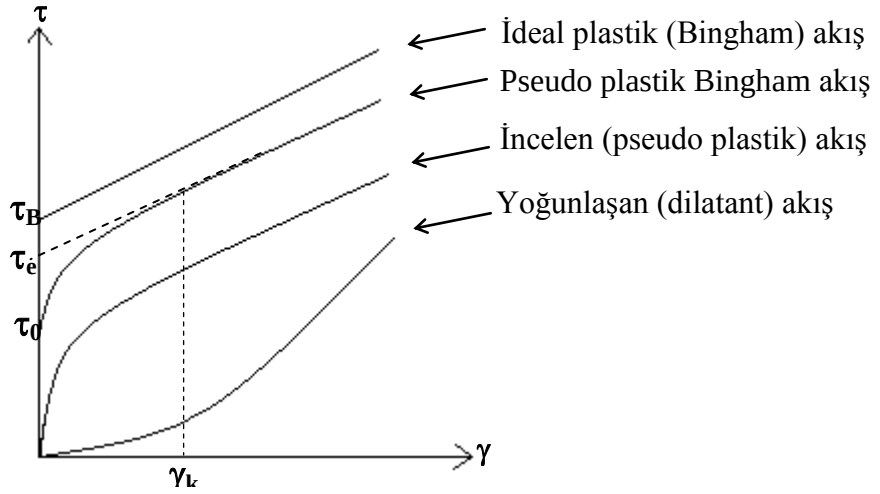
2) Plastik Viskozite: Kayma gerilimi ve kayma hızı grafiğinde kayma hızının belirli değerleri arasında akışkanın viskozite değeri sabit kalır ve daha sonra tekrar doğrusal bir şekil alır. Akış grafiğinin bu doğrusal kısmının eğiminden elde edilen değer plastik akış bölgesini karakterize eden sabit bir değerdir ve plastik viskozite (η_{pl}) olarak adlandırılır [13].

Newtoniyen olmayan akışlar, kayma hızı ile viskozite arasındaki ilişki göz önüne alındığında zamana bağımlı ve zamandan bağımsız Newtoniyen olmayan akışlar olmak üzere iki kısımda incelenir.

4.7.ZAMANDAN BAĞIMSIZ AKIŞLAR

Newtoniyen olmayan ve zamandan bağımsız akışların belli başlıcaları

1)İdeal plastik akış
2)Pseudo plastik Bingham akış
3)İncelen (pseudo plastik) akış
4)Yoğunlaşan (dilatant) akış



Şekil 4.3. Newtoniyen olmayan ve zamandan bağımsız akışların kayma gerilimi-kayma hızı grafikleri

4.7.1. İDEAL PLASTİK AKIŞ

Bingham plastik akış olarak da bilinen plastik akış statik koşullar altında katı gibi davranan akışkanların hareketidir. Akma olayının başlayabilmesi için önce bir miktar kuvvet uygulanmalıdır. Bu kuvvetin oluşturduğu kayma gerilmesi değerine akma gerilme noktası (τ_B) denilir. Bu nokta lineer kısımın ekstrapolasyonu ile elde edilir. Bu değerden sonra kayma gerilimi ile kayma hızı arasındaki oran lineer olarak değişir ve orantı katsayısı plastik viskozite olarak adlandırılır. Matematiksel olarak ifade edersek;

$$\tau=\tau_B+\eta_{pl}\dot{\gamma} \qquad (4.4)$$

4.7.1.1. AKMA-GERİLME NOKTASI (BINGHAM YIELD VALUE)

Bir süspansiyonun Bingham akma gerilme değeri partikül – partikül bağlarının sayısına bağlıdır ve bu bağların kırılması için gerekli enerji'nin bir fonksiyonudur. Bu iki parametreden herhangi biri herhangi bir faktörle değişirse süspansiyonun Bingham akma gerilimi ve reolojik davranışı değişir. Eğer montmorillonit tabakadaki bağlantı oluşumunu esas olarak kenar yüzeyler oluşturmaktaysa (card-house yapıları) süspansiyonun pH'ı arttırıldığında bağlantı sayıları azalacak, akma gerilim değeri düşecek ve süspansiyonun reolojik davranışı değişecektir. pH değeri, Na / Ca oranı bu konuda etkilidir.

Ekstapole kayma gerilme değeri bitişme derecesine duyarlıdır ve partikül-partikül bitişmelerinin modelindeki değişmelerin büyüklüğü (indeksi) olarak kullanılabilir. Partikül-partikül bağlarının kırılması kayma gerilmesi ve kil partiküllerinin Browniyen hareketi nedeni ile olabilir ki Browniyen hareketin bir neticesi de bitişmelerin inşa edilmesidir. Yüksek kayma hızlarında bağlantılarının ortalama sayısının alçak kayma hızlarında olanlardan daha az olması beklenir, kırılma kuvvetleri kayma gerilimi ile artar, etkileşim kuvvetleri ve Browniyen hareket sabit kalır.

Bir akışı genellikle akma gerilme değeri pseudoplastik akış olarak tanımlanır. Killerin akış eğrisinin lineer kısmı Bingham plastik model ile uyumludur. Dahlgren (1958) tarafından geliştirilen viskozitenin relaksasyon teorisine göre τ ve γ arasındaki ilişkiyi veren bağıntı

$$\tau = \tau_w + \tau_s = \Sigma\, \eta_i\, \tau + \Sigma\, a \ln(b_i,\gamma) \qquad (4.5)$$

şeklindedir. τ_w zayıf bağlara karşılık kayma gerilimi , τ_s kuvvetli bağlar nedeniyle oluşan kayma gerilimidir. η viskozite katsayısı, a ve b verilen sistemler için sabitlerdir. i herhangi bir bağ özelliğini belirtir. Bağ kelimesi geniş anlamda atomlar, moleküller ve partikülleri bir arada tutan kuvvetler anlamında kullanılır [14]. Bağlantı küçük kayma hızlarında τ'nun eksponansiyel bir şekilde γ'ya bağlı olduğunu, kaymanın büyük değerlerinde ise lineer olarak bağlı olduğunu gösterir. Yüksek kayma hızlarında kayma işlemi esnasında kuvvetli bağlar yeniden oluşmaz.

Bingham plastik akış için τ ve γ arasındaki bağıntı akış eğrisinin lineer kısmı için aşağıdaki gibidir.

$$\tau = \eta_{pl}\,\tau + \tau_B \qquad (4.6)$$

Bu bağıntı yalnızca zayıf bağlar için kullanılabilir.

Gillepie (1960) tarafından geliştirilen Goodeve'nin (1939, 1949) impuls teorisi τ_B ve E_A (iki partikülün bağlanma enerjisi) arasındaki bağıntıda

$$\tau_B = K_1\,E_A N^2/\,2 \qquad (4.7)$$

K_1 sabittir, N cm^3 başına partiküllerin sayısıdır. Partikül terimi ayrık partiküller için veya partikül kümeleri için kullanılır[14].

$\tau = \eta_{pl}\ \tau + \tau_0$ bağıntısı ise bağların sayısının ve bağların kuvvetinin (geriliminin)bir fonksiyonunu gösterir. τ_0 partikül-partikül etkileşimi ve bu etkileşimdeki herhangi bir değişimin indeksi olarak kullanılabilir.

4.7.2. PSEUDO PLASTİK BİNGHAM AKIŞ

Akışın başlayabilmesi için, ideal plastik akışta olduğu gibi belli bir miktar kuvvet uygulanması (τ_0) ulaşılması gerekir. Ancak akış önce lineer olmayan bir şekilde başlar ve kritik bir kayma hızı değerinden (γ_k) sonra lineer olmaya başlar. Lineer kısmın ekstrapolasyonu ile elde edilen akma gerilme değeri ekstrapole edilmiş akma gerilimi (τ_e) olarak tanımlanır. Plastik akış sisteminde kısmi bir ağ yapı (network) meydana geldiğinde oluşur, kuvvet bir kritik değerin altında olduğunda sistem mekanik deformasyona karşı koyabilir. Newtoniyen, Pseudoplastik veya Dilatant özellik gösterebilirler.

4.7.3. İNCELEN (PSEUDOPLASTİK) AKIŞ

Herhangi bir kayma anındaki görünür viskozite değeri kayma zamanının ya da kayma hızının artmasıyla azalıyorsa bu tip akışlara incelen akış denir. İncelen akış

genellikle yüksek kil konsantrasyonlarında ya da kayma hızlarında gözlemlenir. Boyalar, emülsiyonlar ve dispersiyonlar bu tip akışlara örnek teşkil edebilir.

4.7.4. YOĞUNLAŞAN (DİLATANT) AKIŞ

Bu tip akışta, görünür viskozite değeri kayma hızının artmasıyla artar yani kayma gerilimi kayma hızına oranla daha hızlı bir artma davranışı gösterir. Kayma hızı ya da kayma zamanının artması ile viskozite lineer olamayan bir şekilde artar. Bu tip akışa örnek olarak ise bazı kil dispersiyonları ve kum-su karışımları gösterilebilir.

4.8. ZAMANA BAĞIMLI AKIŞLAR

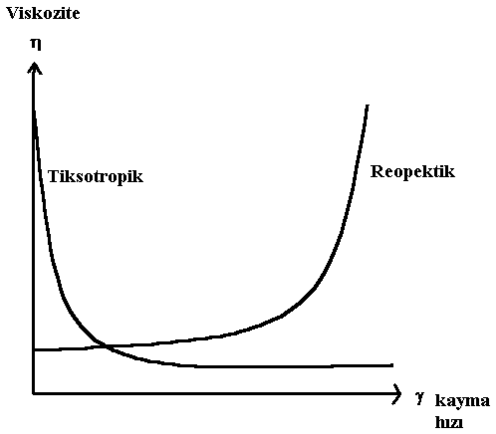
Bu tip akışlarda kayma hızı sabit olmasına karşın viskozite değeri zamanla değişir. Genel olarak iki grupta incelenir:

1)Tiksotropik ve Reopektik (Antitiksotropik) akışlar
2)Viskoelastik Akışlar

4.8.1. TİKSOTROPİK VE REOPEKTİK (ANTİTİKSOTROPİK) AKIŞLAR

Kil süspansiyonları çoğu zaman tiksotropi olarak adı verilen zamana bağımlı akış davranışları sergilerler. Tiksotropik davranış gösteren süspansiyonlar mekanik olarak karıştırıldıklarında partiküller arası bağ kuvvetlerinin azalması (kopması) nedeni ile reolojik parametrelerinde bir düşüş gözlemlenir, ancak etki kaldırıldığında bağlar tekrar oluşmaya başlayacağından reolojik parametrelerin değeri artar. Sistemin bu özelliğine tiksotropi denilir. Reolojik bakış açısından, tiksotropi mekanik kuvvet etkisi altında isotermal ve geri dönülür jel-sıvı dönüşümü olarak tanımlanabilir [18].

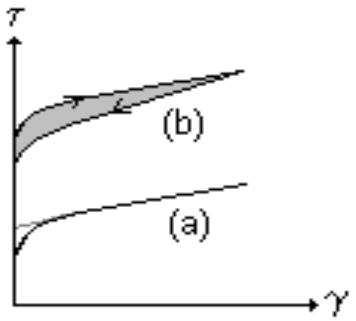
Tiksotropik akışda akışkan içinde oluşan küçük yapılar zamanla kırılır ve bu da viskozite değerinin zamanla azalmasına neden olabilmektedir. Reopektik akışlarda ise zamanla küçük yapılar birbirileri ile bitişerek viskozite değerini arttırırlar. Kayma hızı sabit kalırken viskozite değeri tiksotropik akışlarda zamanla azalır, reopektik akışlarda ise artar[17]



Şekil 4.4. Tiksotropik ve reopektik akışların viskozite-kayma hızı grafikleri

Reopektik akışlarda viskozite ulaşabileceği değere birkaç saniyede ya da birkaç günde ulaşabilir. Farklı sabit kayma hızları ve gerilimleri bu tip akış özelliği gösteren bir akışkana uygulandıktan bir süre sonra akışkan ilk viskozite değerine geri döner, bu tip bir davranış diğer akış tiplerinde gözlenmez.

Kayma hızı belirli aralıklarla arttırılır ve daha sonra azaltılırsa akış grafiğinde histeresis alanı denilen bir şişme gözlemlenir. Bu alanın hesaplanması ile sistemin tiksotropikliği yorumlanabilir. Artan histeresis alanı tiksotropikliğin ve jelleşmenin bir ölçüsüdür.



Şekil 4.5.. a) Akma-Gerilme değerine sahip pseudoplastik Bingham akış, b) Pozitif histerizis alanına sahip tiksotropik akış

4.8.1.1. JELLEŞME

İçlerinde sıvı tutabilen katı bileşenlerin oluşturduğu ağ yapıya jel denir. Eğer kil konsantrasyonu yeterli derecede yüksek ise flokülasyon tek tek kümeler yerine sürekli bir jel yapının oluşmasına neden olur. Parçacıkların Browniyen hareketlerinin etkisi altında minimum serbest enerjiye doğru kendilerini ayarlamasıyla zaman içinde bu jel yapı oluşur [17] .

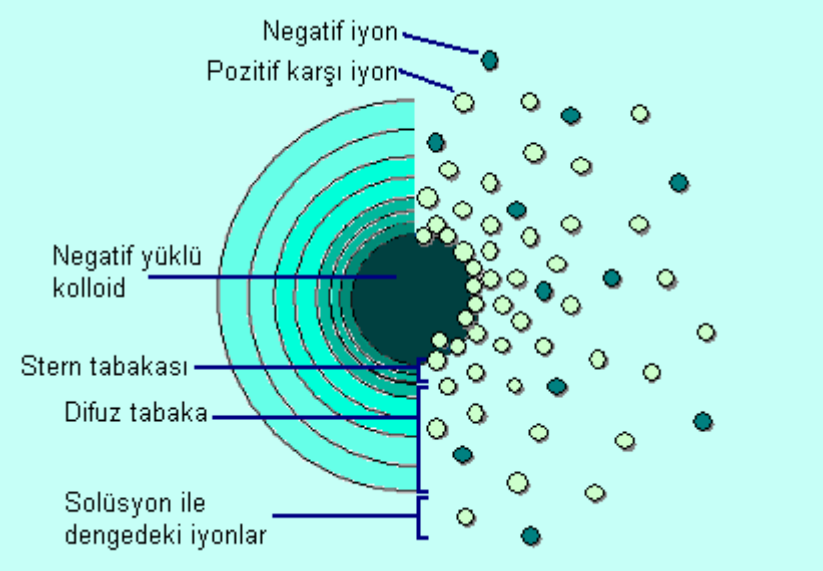
4.8.2. VİSKOELASTİK AKIŞLAR

Viskoelastik akışlar adından da anlaşılacağı üzere viskoz (sıvı) ve elastik (katı) özellikleri aynı anda gösteren akışkanların davranışı olarak tanımlanır. Bu yüzden lineer ve lineer olmayan iki farklı davranış sergiler [17]. Bu tip akışkanların hareketini anlayabilmek için yukarıdan aşağıya akıttığımız bal'ın orta noktasından kesilmesi durumunda altta kalan kısmın doğal olarak aşağı doğru hareket etmesine rağmen üstte kalan kısmın yukarı doğru hareket etmeye çalışmasını gözlemleyebiliriz.

5. ELEKTROKİNETİK ÖZELLİKLER

5.1. ELEKTRİKSEL ÇİFT TABAKA

Solüsyon içerisindeki negatif yüklü bir kolloidi göz önüne aldığımızda etrafını çevreleyen pozitif zıt iyonlar (counter-ion), kolloidin yüzeyine elektrostatik olarak tutunacaklardır. Burada zıt iyonların kolloide tutunarak oluşturdukları tabaka Stern tabakası olarak bilinir. Negatif yüklü kolloide yaklaşmaya çalışan ortamdaki diğer pozitif iyonlar, Stern tabakasındaki zıt iyonlar tarafından itilirler. Böylece iyonlar aynı zamanda hem itme hem de çekme kuvvetinin etkisi altında kalarak difüz tabakayı oluştururlar. Kolloidin yüzeyinde yüksek olan pozitif iyon konsantrasyonu uzaklıkla yavaş yavaş solüsyondaki zıt iyon konsantrasyonu ile dengeye gelene kadar azalmaktadır. Ortamdaki negatif iyonlar ise zıt iyonlar tarafından çekilmekte fakat kolloid tarafından itilmektedir. Negatif iyonlara kolloid ile aynı elektrik yüküne sahip olduklarından dolayı co-ion denilmektedir. Co-ion'ların konsantrasyonu ise pozitif iyonların konsantrasyonunun tersine uzaklıkla yavaş yavaş denge durumuna kadar artmaktadır. Kolloidin yüzeyinden herhangi bir noktadaki yük yoğunluğu o noktadaki negatif ve pozitif yük konsantrasyonunun farkına eşittir. Stern tabakasındaki kolloide tutunan zıt iyonlar ile difüz tabakasındaki çevre yükler elektriksel çift tabakayı oluştururlar [17] .



Şekil 5.1. Negatif yüklü kolloid çevresindeki pozitif ve negatif iyonların dağılımı

Kil su sistemlerinde ise kilin negatif yüzey yükleri ile denge katyon yükleri elektriksel çift tabakayı oluştururlar. İyonlar elektrostatik olarak zıt yüklü yüzey tarafından çekilirler. Aynı zamanda konsantrasyonun daha düşük olduğu sıvı ortamına doğru yüzeyden difüze olma eğilimindedirler. Böylece kil yüzeyine yakın olan iyonların yüksek olan konsantrasyonu yüzeyden uzaklaştıkça azalır. Difüze tabakasındaki kil yüzeyine yakın olan iyonlar sadece katyonlarken yüzeyden uzaklaştıkça hem katyonlar hem de anyonlar difüze tabakasını oluştururlar [15-16] .

5.2. ZETA POTANSİYELİ

5.2.1. PARÇACIKLARIN HAREKET KABİLİYETİ (MOBİLİTE)

Belirli bir E elektrik alanı içerisinde yüklü bir parçacığın sabit bir hızla hareket etmesi olayına elektrofez denilmektedir. Parçacıkların hareket edebilme kabiliyetleri (mobiliteleri) bulunduğu ortamın viskozitesine ve dielektrik sabitine bağlıdır. v hızı ile E elektrik alanında hareket eden bir parçacığın mobilitesi

$$\mu_e = v / E \qquad (4.8)$$

olarak bulunabilir.

5.2.2. ZETA POTANSİYELİ UYGULAMALARI

Elektriksel çift tabaka, yüklü kolloidin nötralize olmasına ve bunun sonucu olarak da kolloidin yüzeyi ile süspansiyondaki kolloidi çevreleyen katman arasında elektriksel bir potansiyel oluşmasına sebep olur. Yüzey potansiyelinin büyüklüğü, yüzey yükü ve çift tabakanın kalınlığı ile ilişkilidir. Potansiyel yüzeyden uzaklaştıkça stern tabakasında lineer daha sonra yani difüz tabakasında exponansiyel olarak azalır ve çift tabakanın sanal sınırında ise sıfır olur.

Yüzey potansiyelinin büyüklüğü ayrıca difüz tabaka ile Stern tabakası arasında oluşan kayma düzlemi olarak bilinen sınır düzlemindeki elektriksel potansiyele de bağlıdır. Hareketli parçacık ile parçacığı çevreleyen ortam arasındaki sınır yüzeyinde oluşan elektriksel potansiyele zeta potansiyeli (ζ) denilir [15].

Zeta potansiyeli belirli bir elektrik alan (E) içinde hareket eden bir parçacığın hızının (v) ölçülmesiyle bulunabilir. Genellikle mV mertebesindedir.

Zeta Potansiyeli ölçümlerinden çeşitli alanlarda yararlanılmaktadır:

- Seramik üretiminde yüksek zeta potansiyeli ve düşük görünür viskozite' ye sahip seramik (kil) süspansiyonu yaratarak kolayca şekil almasını sağlamada,

- Boya sanayinde en iyi dispersiyonu elde etmek için katkı malzemelerinin dozajını kontrol etmede,

- Su ve atık su temizliğinde yabancı maddeleri çöktürme (coagulation) dozajını ayarlamada,

- Kağıt üretimide zeta potansiyeli kontrolü ile kaliteyi tutturmakta ve ilaç üretiminde kullanılmaktadır.

Koloidal parçacıkların aralarındaki etkileşimlerin teorik analizi kuvvetlerin oluşturduğu etkileşme potansiyellerinden yola çıkarak yapılmış ve teorinin gelişmesinde etkin rol oynayan Derjaguin, Landau, Verwey ve Overbeek'e ithafen DLVO teorisi olarak adlandırılmıştır. DLVO teorisi iki parçacık birbirilerine çok yakın

olduğunda aralarındaki itici ve çekici kuvvetler arasındaki dengeyi hesaplamak için kullanılır. Bu kuvvetler kısaca [1];

Brovniyen hareket ve difüzyon

Çift tabaka itmesi veya çekmesi

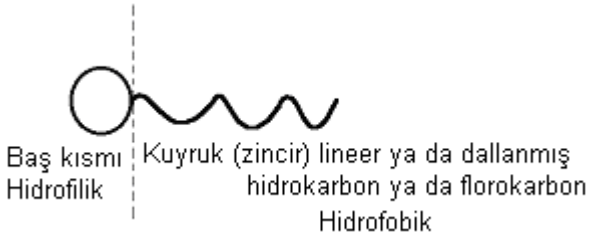
Van der Waals çekmesi

Born itmesi'dir

6. YÜZEY AKTİF MADDELER

6.1. YÜZEY AKTİF MALZEMELERİN YAPISI

Suda, sulu bir çözeltide ya da diğer sıvılarda çözündüklerinde sıvı yüzeyini küçülten, yani yüzey gerilimini azaltan maddelere yüzey aktif maddeler (YAM), yüzey gerilimini değiştirmeyen maddelere ise yüzey aktif olmayan maddeler denilmektedir. Temel yapısal özellikleri bir hidrokarbon ve bir polar ya da iyonik kısımdan oluşmasıdır [30].



Şekil 6.1. Yüzey aktif maddenin yapısının şematik gösterimi

Hidrokarbon kısmı lineer ya da dallanmış olabilmektedir. Bu kısım sadece sulu ortamlarda su molekülleri ile çok zayıf etkileşebilirler. Dispersiyon kuvvetlerinin etkisiyle su moleküllerinin artan kuvvetli etkileşimleri ve hidrojen bağları beraberce hidrokarbonu suyun dışına sıkıştırırlar, böylece zincir ya da diğer adıyla kuyruk hidrofobik (suyu sevmeyen) olarak adlandırılır. Yüzey aktifin polar ya da iyonik olan baş kısmı ise su molekülleri ile kuvvetli dipol-dipol ya da iyon-dipol etkileşmesi yaparlar, bu sebepten dolayı yüzey aktif' in baş kısmı olarak tabir ettiğimiz kısmı hidrofilik (suyu seven) olarak adlandırılır [6]. Yüzey aktiflerin molekül ağırlıkları yaklaşık olarak 200–400 gr/mol civarındadır. Suda çözünebilen katkılar farklı dağılıma sahip sistemlerin kararlılıklarını ya da kararsızlıklarını ve viskozite, plastisite, spesifik yüzey, yüzey enerjisi gibi özelliklerinin değiştirilmesinde kullanılır [27] .

6.2. YÜZEY AKTİFLERİN SINIFLANDIRILMALARI

Yüzey aktif maddelerin kuruk kısmı olarak tanımladığımız hidrofobik kısmı genellikle 8–18 karbon içeren düz ya da az dallanmış zincirdir. Yüzey aktiflerin sınıflandırılmaları genellikle baş (hidrofilik) kısmının yapısına göre 4 ayrı gurupta incelenir. Anyonik, Katyonik, Noniyonik ve Amfoterik [17].

6.2.1. ANYONİK YÜZEY AKTİF MADDELER

Yüzey aktifin baş kısmı (hidrofilik) anyonik yüzey aktif maddelerde negatif yüklü polar ya da iyonik bir guruptur. Karbosilikatlar, sülfonatlar, fosfatlar bu guruba üye yüzey aktif maddelerden bir kaçıdır.

6.2.2. KATYONİK YÜZEY AKTİF MADDELER

Katyonik yüzey aktif maddelerde baş kısım (hidrofilik) pozitif yüklü iken kuyruk (hidrofobik) kısım alkil gurubundandır. Primer, sekonder, kuvartener amonyum grupları içerirler. Kuvartener azot veya amin bileşikleri endüstriyel önem taşıyan bileşiklerdir. Katyonik yüzey aktifler dispers edici özellikleri nedeni ile asidik ve iyonik olmayan çözeltilerde yumuşatıcı, kaydırıcı, köpük ayarlayıcı ve korozyon inhibitörü olarak tekstilde, mikrop ve küf öldürücü olarak temizlik malzemelerinde kullanılırlar.

6.2.3. İYONİK OLMAYAN (NON-İYONİK) YÜZEY AKTİF MADDELER

Yüzey aktifin baş kısmı iyonik olmayan yüzey aktif maddelerde yüksüzdür, dolayısı ile konuldukları çözeltilerde herhangi bir elektriksel özellik göstermezler. Su ile hidrojen köpülemesi yaptıklarında hidrofilik özellikleri değişir. Glikoz gibi şeker grupları bu gruba dahildir.

6.2.4. AMFOTERİK YÜZEY AKTİF MADDELER

Amfoterik yüzey aktif maddeler yapılarında hem asidik hem de bazik hidrofilik parçacıklar içerirler.

6.3. YÜZEY AKTİF MADDELERİN GENEL ÖZELLİKLERİ

Bir yüzey aktif molekülün hidrofobik ucu su tarafından çekilemeyeceğinden dolayı su içerisinde yüzeyde bir tabaka halinde toplanmaya çalışır. Yüzeyde toplanan bu moleküller bir yüzey basıncı sağlar ve yüzey gerilimini düşürürler. Yüzey gerilimi sadece yüzey aktifin konsantrasyonuna bağlıdır ve alan küçültmek sureti ile yüzey tabakasını bastırmaya çalışırsak bu moleküllerden bazıları çözelti içine dalarlar [6]. Molekülün hidrofobik ve hidrofilik kısımlarının dengesi yüzey aktif maddelerin bazı özelliklere sahip olmasına neden olur. Bir maddenin yüzey aktif madde olabilmesi için gereken yedi temel özellik vardır.

6.3.1. ÇÖZÜNEBİLİRLİK

Yüzey aktif madde bulunduğu sistemin içinde en az bir fazda çözünebilmelidir. Sıcaklıkla ve elektrolit seviyesi ile birlikte yüzey aktifin çözünebilirliği de önemli derecede artar.

6.3.2. AMFİPATİK YAPI

Yüzey aktif madde molekülleri birbirine zıt çözünebilme eğilimindeki gruplardan oluşurlar. Bu gruplar suyu seven (hidrofilik), suyu sevmeyen (hidrofobik) ve polar-polar olmayan gibi gruplardır.

6.3.3. ADSORBSİYON

Yüzey aktif maddeler fiziksel, iyonik veya kimyasal kuvvetlerle bulundukları sistemdeki maddelere tutunabilirler. Adsorpsiyon çoğunlukla maddenin sınır yüzeylerinde meydana gelirler.

6.3.4. ARA YÜZEYLERDE YÖNELME

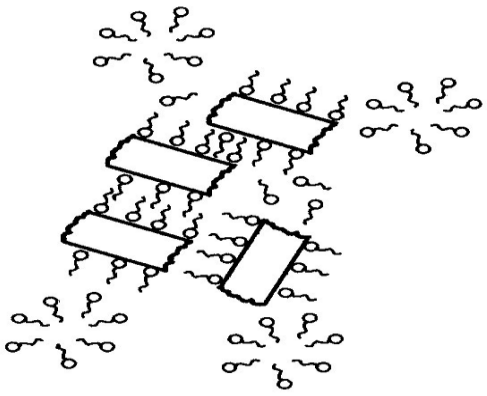
İki faz arasındaki yüzeye ara yüzey denir. Yüzey aktif madde molekülleri veya iyonları tabakalar halinde ara yüz fazına yönelirler.

6.3.5. ARA YÜZEYDE ADSORBSİYON

Ara yüzeydeki bir yüzey aktif maddenin denge derişimi, ana çözeltideki derişimden daha büyük olduğundan dolayı artan derişimlerde yüzey gerilimi beklenen değerden daha düşük olur.

6.3.6. MİSEL OLUŞUMU

Ana çözeltideki yüzey aktif madde derişimi her bir çözünen çözücü sistemin karakteristiği olan limit değerini (kritik misel konsantrasyonu) aştığında misel olarak adlandırılan molekül veya iyon kümeleri meydana gelir. Kil minerallerinin yüzeylerine tutunan yüzey aktif moleküllerin kuyruk kısımlarının birbirilerine tutunmalarıyla oluşurlar. Katkı miktarı daha da arttırıldığında reolojik parametrelerin azalması bu yapıların dağıldıkları anlamına gelir.



Şekil 6.2. Misel oluşumu

6.3.7. İŞLEVSEL ÖZELLİKLER

Yüzey aktif madde çözeltileri ıslatma, temizleme, köpüklendirme, dispers etme, çözme gibi işlevsel özelliklerin karışımını gösterirler.

6.4. YÜZEY AKTİF MADDELERİN KULLANIM ALANLARI

Yüzey aktif maddeler özelliklerine göre farklı alanlarda kullanılabilir. Başlıca kullanım alanları;

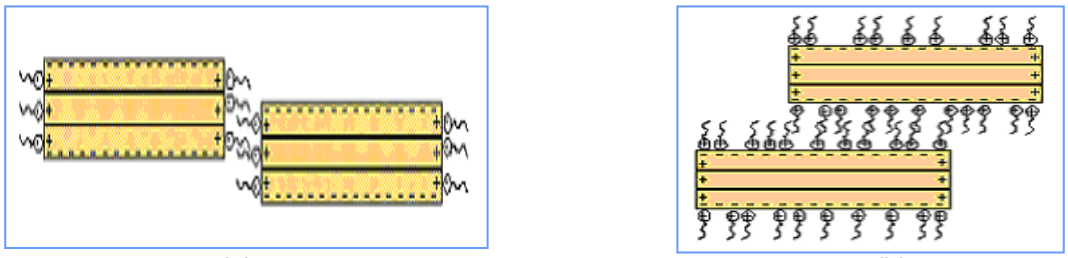
1) Kozmetik sanayiinde; renkleri dağınık ve mat gösterme, opaklık verme ve viskoziteyi ayarlama,
2) Polimerik malzemelerin hazırlanmasında,
3) Deterjan yapımında yüksek derişimlilik görüntüsü verme,
4) Yumuşatıcı, temizleme tozları ve şampuanlarda genel özelliklerinden dolayı kullanılırlar [12].

6.5. YÜZEY AKTİF MADDELERİN BENTONİT İLE ETKİLEŞİMİ

Kil partikülleri ile yüzey aktif maddelerin etkileşimlerinde partiküllerin şekli, büyüklüğü, yüzey yükleri, içerdikleri değişebilir katyonlar ve yüzey aktiflerin yüklü (anyonik ve katyonik) veya yüksüz olmaları, molekül ağırlıkları, taşıdıkları grupların hidroliz dereceleri önemli parametrelerdir.

Yüzey aktif maddelerin kil tarafından adsorpsiyonu sonucunda kümelenme miktarı, emilimin azalması, toplanma gibi yüzey özelliklerinin değişimine de yol açabilirler. Uzun alkil zincirleri olan kuaternar amonyum katyonları tarafından etkileşen kil mineralleri organofilik kil adı verilir [23].

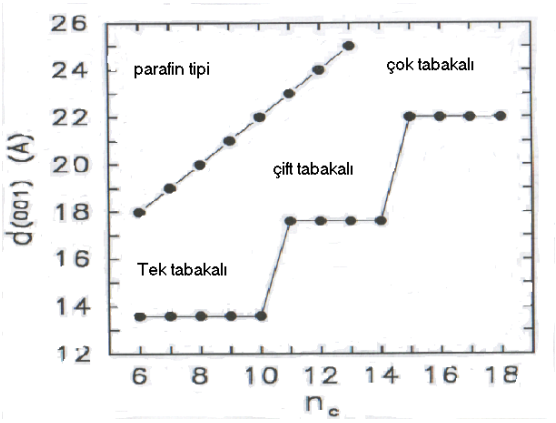
Yüzey aktif madde molekülleri kendi yapılarına göre bentonitlerin negatif yüklü yüzeylerine tutunup net negatif yüzey yükünün değerini değiştirebilir ya da bentonitlerin tekrarlanan birim tabakaları arası boşluklarına girerek bentonitin şişerek genişlemesine yol açabilirler.



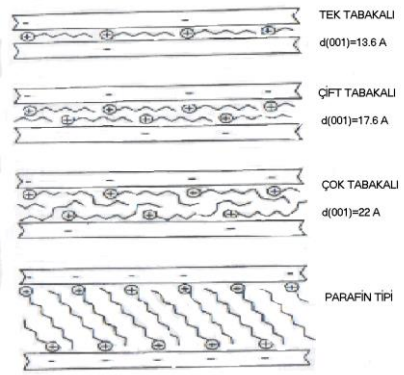
(a) (b)

Şekil6.3. a) Anyonik yüzey aktif maddenin bentonit ile etkileşimi
b) Katyonik yüzey aktif maddenin bentonit ile etkileşimi[

Yüzey aktif madde moleküllerinin tabakalar arasındaki yerleşim düzeni tabakalar arası mesafelerde ne kadar bir değişim yapmış olması ile belirlenebilir [7].



(a)



(b)

Şekil 6.4.a.Tabakalar arası mesafe miktarına göre yerleşim tipi

Şekil 6.4.b. Tabakalar arası mesafe miktarına göre yerleşim şekli

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1 Kil Numunelerinin Tanıtılması

Kil Numuneleri Balıkesir Bigadiç Dere içi yöresinden temin edilmiştir. Yapısında değişebilir katyon olarak daha çok kalsiyum (Ca) bulunduran Balıkesir Bigadiç Dereiçi bentoniti soda ile aktive edilerek sodyumlu (Na) Balıkesir Bigadiç Dereiçi bentoniti elde edilmiştir. Doğal Ca-bentonitin özellikleri alkalin aktivasyonu, asit aktivasyonu ya da organik madde aktivasyonu ile arttırılabilir ve modifiye edilebilir. Aslında, modifiye edilmiş bentonitin özellikleri modifiye edilmiş bentonitin kimyasal kompozisyonu ve yapısal parametreleri ile ilgilidir [24]. Bu dönüşüm için; 20 gr kuru CaBi numunesine kuru olarak 58.46 gr NaCl ilave edildikten sonra karışıma 1000 ml'- ye kadar saf su ilave edildi. 24 saat karıştırılıp ayrışması sağlanan dispersiyon, bu bekleme süresinden sonra santrifüj edilerek kurutulmuştur. Aynı işlem 3 defa tekrar edilerek NaBi numunesi elde edilmiştir. Deneysel çalışmalarda doğal kalsiyumlu Ca-Bigadiç (CaBi) ve sodyumlu Na-Bigadiç (NaBi) kullanılmıştır.

7.1.1Kil Numunesinin Kimyasal Analizi

Yapılan kimyasal analizler sonucunda her iki temel numunenin kimyasal analizi tablo 7.1'de verilmiştir.

Tablo7.1.Kil numunelerinin kimyasal analizleri (w/w)

Numune	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**CaO**	**Na_2O**	**MgO**	**Fe_2O_3**	**K_2O**	**A.Z.**
CaBi	69.3	13.85	1.89	0.05	4.25	1.37	0.27	8.9

7.1.2. Kil Numunesinin XRD Analizi

Kullanılan saf kil numunesinin yapılan analizleri sonucunda bentonit tipi kil yapısında olduğu anlaşılmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda %2-3 opal, %85-90 smektit gurubu, %10 amorf malzeme (volkanik tüf) yapıları gözlenmiştir.

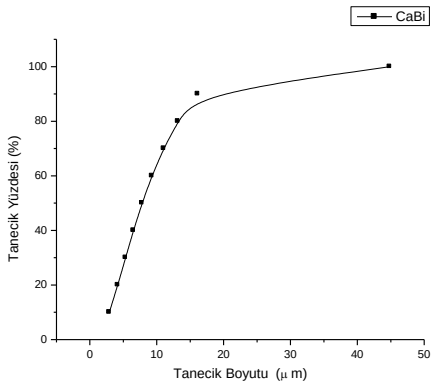
7.1.3 Kil Numunelerinin IR Analizleri

IR Analiz çalışmaları Jasco model 5300 FT/ IR analiz cihazı ile yapılmıştır. Cihaz numunenin üzerine düşen IR ışığın bir kısmını adsorbe etmesi bir kısmını da geçirmesi esasına dayanmaktadır. Dalga boylarına karşılık gelen geçirgenlik değerlerine göre çizilen grafik maddenin karakteristiğini göstermekte ve tanımında kullanılabilmektedir. Kullanılan cihazın çalışma bölgesi 300–4700 cm^{-1} arasındadır. Analiz için numuneler tablet haline getirilmiş, 13 mm'lik bir disk için 5 ton/inç'lik bir baskı uygulanmıştır.

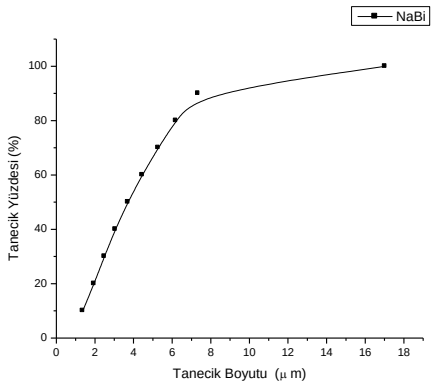
FT/IR spektroskopisi kil yüzeyine bağlı su moleküllerinin incelenmesinde temel yöntemlerden biridir.

7.1. 4.Kil Numunelerinin Tane Boyutu ve Dağılımı

CaBi ve NaBi numunelerinin tane boyut analizleri 0.31-44.85 μm aralığında, parçacık dağılımını belirlemek için parçacığın boyutuna ve optik özelliğine bağlı olarak paralel ışınının parçacık üzerine belirli açılarda sabitlenerek saçılması prensibine dayanılarak ölçüm yapan, Analysette 22 model Fritsch Particle Sizer marka parçacık boyut ölçer cihazında yapılmıştır. Analizlerin neticeleri ile çizilen eğriler şekil 7.1. a ve b'de verilmiştir.



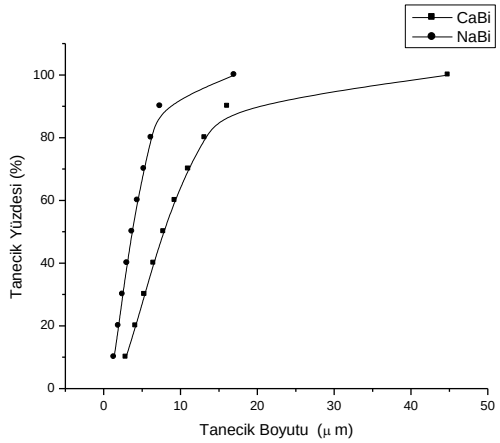
Şekil 7.1.a



Şekil 7.1.b

Şekil 7.1. a) CaBi **b)** NaBi Tanecik boyutu dağılımları

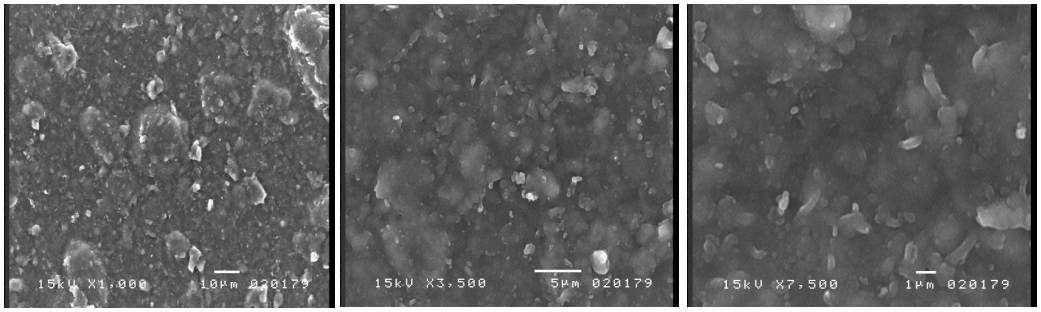
CaBi dispersiyonunda tanelerin boyutu 44.84 µm'nin, NaBi dispersiyonunda ise 17.02 µm'nin altında bulunmuştur. CaBi dispersiyonunda tanelerin %90'ının boyutu 16.14 µm'nin, % 50'sinin 7.81 µm'nin, %10 unun 2.91 µm'nin altında olduğu saptanmıştır. NaBi dispersiyonunda tanelerin %90'ının boyutu 7.34 µm'nin, %50'-sinin 3.71 µm'nin, % 10'unun 1.37 µm'nin altında olduğu anlaşılmıştır. Bu verilerden ve şekil 7.2'den NaBi dispersiyonundaki tanelerin CaBB dispersiyonundaki tanelerden daha küçük boyutlu oldukları anlaşılmaktadır. Tanelerin daha küçük boyutlu olmaları negatif yüzey yüklerinin artmasını gerektirir ki bölüm 7.3.5'de verilen zeta potansiyel değerleri bu neticeyi doğrulamaktadır. CaBi numunesinin zeta potansiyel değeri – 17 mV, NaBi numunesinin –45 mV olarak verilmiştir.



Şekil 7.2 CaBi ve NaBi dispersiyonlarının parçacık boyutlarının kıyaslanması

7.1.5. Saf Kil numunesinin morfolojisi

NaBi numunesinin 1000, 3500, 7500 büyütmeli mikrografları şekil 7.3. a.b ve c 'de verilmiştir. Kil yapıları 1.5-2 µm boyunda 0.5 µm eninde ince uzun yapılar olarak gözlenmektedir.(şekil.7.3.a ve .b.)



(a) (b) (c)

Şekil 7.3. a) 1000 **b)**3500 **c)**7500 büyütmede saf NaBi SEM görüntüleri

7.2.Bentonitin Reolojik özellikleri

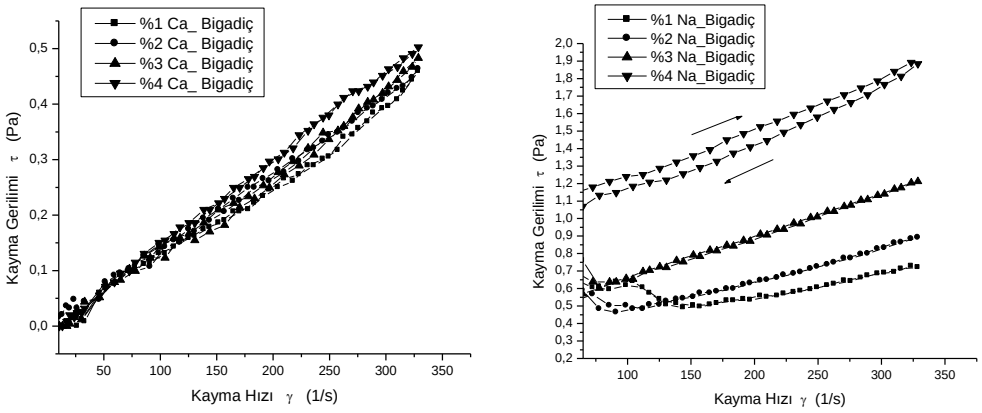
7.2.1.Su Bazlı Bentonit Dispersiyonlerının Akış Modelinin Belirlenmesi

Araştırmada kullanılan bentonitin reolojik özelliklerinin öğrenilebilmesi için Brookfield marka DV-III model reometrede ölçümler yapılmıştır. CaBi ve NaBi numuneleri için %2 (w/w) kil-saf su stoku hazırlandıktan sonra 24 saat karıştırılarak tamamen ayrışmaları sağlandı. CaBi ve NaBi su bazlı dispersiyonlarına ait parametreler katı oranına göre belirlenmiş olup veriler Tablo 7.2 de gösterilmiştir. Reolojik ölçümler dispersiyonların doğal pH 'larında yapılmıştır. CaBi dispersiyonunun doğal pH' ı yaklaşık olarak 6 , NaBi dispersiyonunun doğal pH'ı 7 olarak belirlenmiştir. Tablo 7.2'den açıkca görüldüğü gibi CaBi numunesi ile dört farklı katı oranında hazırlanan su bazlı dispersiyonlar yaklaşık Newtonyen akış davranışı göstermiş, akma-gerilme değeri gözlenememiştir. NaBi numunesi ile hazırlanan su bazlı dispersiyonlar akma gerilme değerine sahip Bingham Plastik akış modeline uyumlu bir akış davranışı sergilemektedir.

Tablo 7.2. CaBi ve NaBi için farklı katı oranlarında belirlenmiş reolojik veriler

Numune	Katı Oranı (w/w)	Görünür Viskozite (55rpm) (mPa.s)	Görünür Viskozite (205rpm) (mPa.s)	Plastik Viskozite (mPa.s)	Akma-Gerilme Noktası (Pa)	Histeresis Alanı (Pa/s)
CaBi	1	1.36	1.27	1.35	-	-5.82
	2	1.41	1.36	1.35	-	16.33
	3	1.41	1.39	1.49	-	31.56
	4	1.36	1.56	1.57	-	-0.65
NaBi	1	8.34	2.38	1.04	0.35	4.36
	2	3.87	2.71	2.17	0.14	17.09
	3	8.77	3.39	2.38	0.42	29.22
	4	16.25	6.30	2.94	0.91	28.18

CaBi numunesi ile hazırlanan su bazlı dispersiyonda herhangi bir akma gerilme değerinin gözlenememesinin sebebi çalışılan dispersiyon derecesinde partiküller arası etkileşmelerin oldukça düşük ve bağların küçük sayıda olmasıdır.

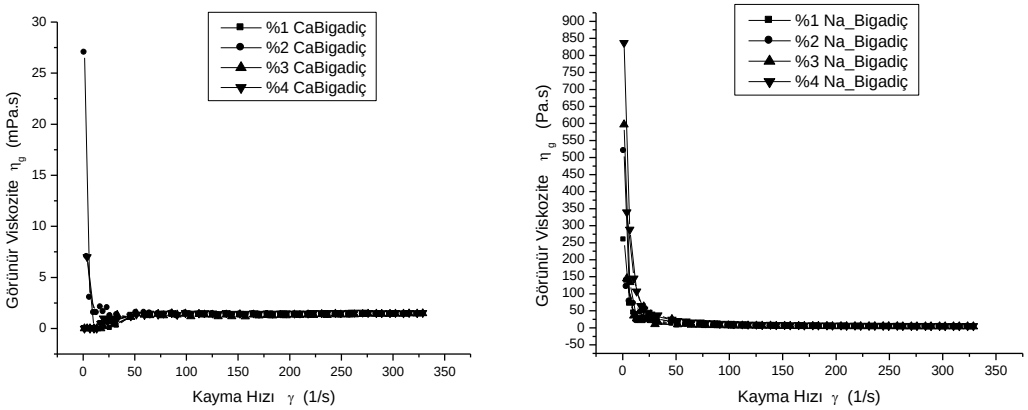


Şekil 7.4.a. Farklı katı oranlarında CaBi numunesi kullanılarak hazırlanan dispersiyonunun kayma hızı-kayma gerilimi grafiği

Şekil 7.4.b. Farklı katı oranlarında NaBi numunesi kullanılarak hazırlanan dispersiyonunun kayma hızı-kayma gerilimi grafiği

Şekil 7.4.a ‘da CaBi numunesinin kullanıldığı, Şekil 7.4.b ‘de ise NaBi numunesinin kullanıldığı su bazlı dispersiyonların farklı katı oranlarındaki akış eğrileri (kayma gerilimi-kayma hızı) gösterilmiştir. Böylece katı oranının reolojik parametreler üzerindeki etkisi daha iyi anlaşılabilmektedir. Bingham plastik akış modeline uyumlu bir akış davranışı sergileyen NaBi numunesi ile hazırlanan dispersiyonda katı oranının artması ile kayma gerilimi ve akma gerilme değeri gözlenmektedir.

Sistemdeki katı oranının artması ile reolojik parametrelerin artmasının nedeni olarak dispersiyondaki kil taneciklerinin artması ve partiküller arası etkileşimlerin daha etkin olması gösterilebilir. Şekil 7.4.b'ye bakarak %4'lük NaBi numunesinde geniş bir çevrim görülmektedir. Bu durum bu konsantrasyonda partiküllerin birbirileri ile etkileşerek oluşturdukları kümelerin bitişerek sistemde bir ağ yapı (jelleşme) meydana geldiği anlamına gelmektedir. Partikül-Partikül arası bağların sayısı ve bağları kırmak için gerekli enerjinin bir fonksiyonu olan akma-gerilme değeri NaBi numunesi kullanılarak hazırlanan kil dispersiyonunun konsantrasyonu ile artış göstermektedir, bu artış kuvvetli bağların sayılarındaki artış ile ilgilidir.

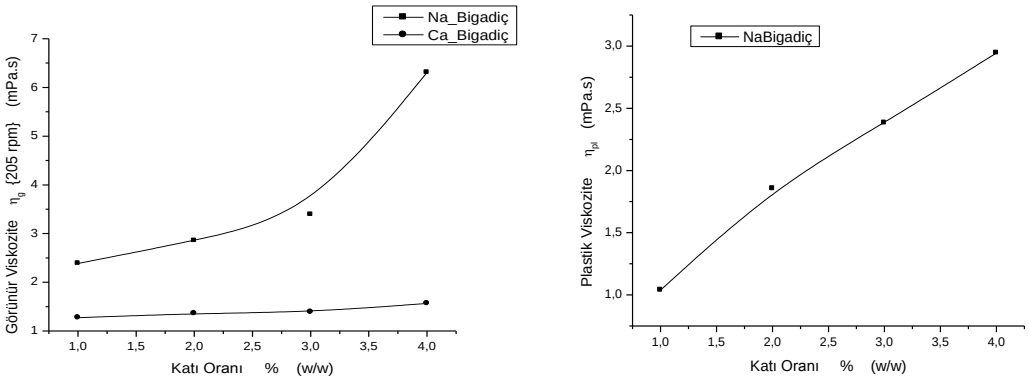


Şekil 7.5.a. CaBi için katı oranına göre görünür viskozite-kayma hızı grafiği
Şekil 7.5.b.NaBi için katı oranına göre görünür viskozite-kayma hızı grafiği

Şekil 7.5.a. ve şekil 7.5.b.'de kullandığımız numunelerin su bazlı dispersiyonlarının görünür viskozite – kayma hızı eğrileri verilmiştir. NaBi kullanarak hazırladığımız dispersiyon dört farklı katı oranında da incelen (tiksotropik) akış davranışı sergilerken (viskozite–kayma hızı eğrileri düşük kayma hızlarındaki ani inişle incelen akış modeli özelliklerini taşımaktadır), CaBi kullanılarak hazırlanan dispersiyonlardan sadece %2'lik katı oranındaki dispersiyon tiksotropik davranış göstermiştir. Viskozitenin ani düşüşü sistemde oluşan jelleşmelerin tiksotropik jeller olduğu anlamına gelmektedir.

Akış modellerindeki farklılık numunelerin içerdikleri değişebilir katyonların cins ve miktarı ile ilgilidir. Tabakalar arasında bulunan Na^{+}, değişebilir katyonun kilin su ile temas etmesi durumunda yerini Ca^{++} iyonuna kıyasla daha kolay terkedebilmesi ve neticede birim hücre aralığına daha çok su girebilmesini sağlaması, Na içeren

numunelerin suda daha fazla şişebilmesine yol açar. Ortam suyunun birim hücre aralıklarına hapsedilmesi akışa karşı direnci arttıracaktır. Ayrıca kil mineralleri birim hücre aralıklarına çok miktarda su girebilmesi ile dağılabilir, daha küçük hacimde yapılara dönüşebilirler. Böylece ortamda daha fazla sayıda küçük boyutlu tanecikler oluşacaktır. Bu yüklü taneciklerin birbirileri ile etkileşime girmeleri durumunda akışa karşı daha fazla dirençli kümelerin oluşması olası bir durumdur.

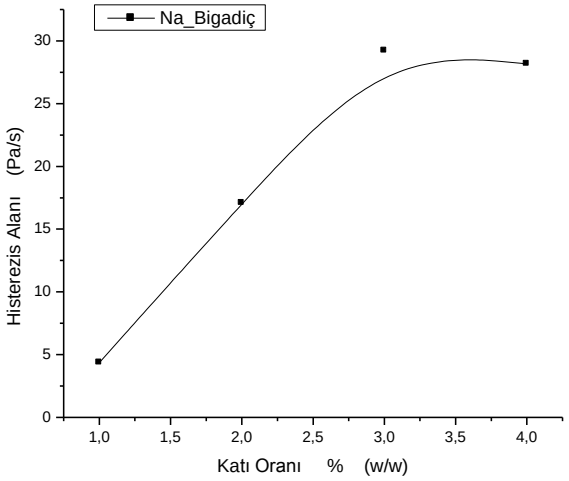


(a) (b)

Şekil 7.6.a. CaBi ve NaBi dispersiyonu için 205rpm'de Görünür viskozitenin katı oranına göre değişimi

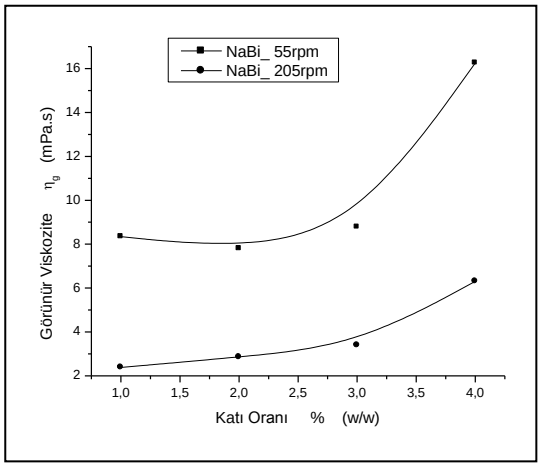
Şekil 7.6.b. NaBi dispersiyonu için plastik viskozitenin katı oranına göre değişimi

Reolojik parametreler katı oranına duyarlıdırlar. CaBi ve NaBi bentonitleri ile %1, %2, %3, %4 w/w oranında hazırlanmış dispersiyonlarda reolojik parametreler saptanmışdır. CaBi ve NaBi için görünür viskozite'nin 205 rpm'de katı oranına göre değişimi şekil 7.6.a.'da , NaBi için plastik viskozite'nin katı oranına göre değişimi şekil 7.6.b 'de verilmiştir. Katı oranı arttıkca beklendiği gibi görünür viskozite değeri NaBi numunesi için daha büyük değerler gösterirken CaBi numunesi için dikkate değer bir değişim gözlenememektedir. Na^+ içeren dispersiyonlarda katı oranının artmasıyla sayıları artan kil partikülleri daha küçük boyutta olup birbirleri ile daha fazla etkileşerek akışa karşı daha dirençli yapılar oluşturmaktadırlar. NaBi dispersiyonlarının akış eğrilerinin eğiminden belirlenen plastik viskozite değerleri de katı oranının artmasıyla yaklaşık lineer bir artış gözlenmiştir (şekil 7.6.b)



Şekil 7.7. NaBi dispersiyonunun histeresiz alanı-katı oranı grafiği

Dispersiyonlarda katı oranının artması ile akma gerilme ve histeresiz alan değerlerinde gözlenen artış sistemin yapısında giderek jel oluşumunun arttığını ifade etmekdedir.



Şekil 7.8. NaBi dispersiyonunun farklı kayma hızlarındaki görünür viskozite-katı oranı grafiği

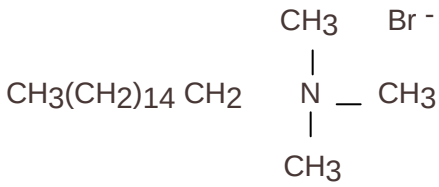
Şekil 7.8'de NaBi dispersiyonunun görünür viskozite değerleri iki farklı kayma hızı değerinde katı oranının (kil yüzdesinin) fonksiyonu olarak gösterilmiştir. Her iki kayma hızında da viskozite değerleri artmakta ancak alçak kayma hızı değerinde viskozite katı oranından daha çok etkilenmektedir. Kayma hızının arttırılması ile

mevcut kil kümelerinin düzenleri değişebilmekte dağılabilmekteler böylece ortam daha az viskoz bir görüntü vermektedir.

7.3.NaBi Dispersiyonuna Yüzey Aktif (HDTABr) İlavesi

7.3.1.Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Yüzey Aktif Madde

Deneysel çalışmalarımız süresince yüzey aktif madde olarak suda çözünebilen heksadesiltrimetil amonyum bromür kullanılmıştır. Merck firmasından alınan HDTABr 'nin molekül ağırlığı 364.46 g/mol dür. Kapalı formülü [$C_{19}H_{42}BrN$] olan HDTABr'nin açık formülü şekil 7.9' da verilmiştir.



Şekil 7.9..Heksadesiltrimetil amonyum bromür yüzey aktifinin açık formülü

Kolloidal yapı gösteren bentonit-su sistemlerinin karakteristik özellikleri üzerinde pek çok faktörün etkin olması ve bentonitik kil partiküllerinin iki farklı türde elektrik yükü taşıması bu sistemlerin reolojik ve elektrokinetik özelliklerinin belirlenmesini zorlaştırır. Bentonit-su sistemlerinin reolojik özellikleri parçacıklar arası etkileşimleri belirlemede kullanılır[13] Bu etkileşimler daha önce de bahsedildiği gibi kil–su etkileşim şekilleri olarak farklı biçimlerde oluşabilir. Bu etkileşimler farklı bitişmeler ya da ayrık yapılar oluşmasında rol oynar. Bitişmeler neticesinde sistemlerde salkım şeklinde kümeleri veya kümelerin bitişmeleri neticesinde jelimsi bir ağ tabaka meydana gelebilir. Partiküllerin birbirlerinden ayrık durabildiği bir süspansiyon veya çökmüş bir yapı sergilemeleri de mümkündür [18]

Kil partikülleri ile yüzey aktif maddelerin etkileşimlerinde partiküllerin şekli, büyüklüğü, yüzey yükleri, içerdikleri değişebilir katyonlar ve yüzey aktiflerin yüklü (anyonik veya katyonik) veya yüksüz olmaları, molekül ağırlıkları, taşıdıkları grupların hidroliz dereceleri önemli parametrelerdir.

7.3.2. Yüzey Aktif Maddenin Kritik Flokülasyon Noktasının Belirlenmesi

Bentonit-su sistemlerine yüzey aktif, polimer ve elektrolit ilavelerinde belirli bir konsantrasyon değerinde sistemin kararlılığı ve davranışı değişmeye başlar. Bu konsantrasyon değerine kritik flokülasyon (c_k) değeri denir.

Kritik flokülasyon testleri deneyde kullanılan %2'lik NaBi dispersiyonuna HDTABr katkısı için uygulanmıştır. Bunun için %0.25 NaBi dispersiyonu 0.0005-0.05 mol/l aralığında 12 farklı konsantrasyonda HDTABr ve saf su ile karıştırıldı ve hazırlanan sistemler 24 saat bekletildi. Dispersiyonun flokülasyon davranışı göstermeye başladığı konsantrasyon değeri krıtik koagülasyon noktası (C_k) olarak belirlenir ve bu konsantrasyon noktasına yakın konsantrasyonlarda çalışıldı. NaBi kilinde HDTABr için C_k değeri 0.005 mol/l olarak belirlenmiştir.

7.3.3.Bentonit-Su ve Katkı Stokunun Hazırlanışı

NaBi-Su stokları %2 (w/w) oranında hazırlandı. 2 gr NaBi 100ml' lik kabda saf su ile karıştırılarak %2 (w/w) oranında kil-su stoğu hazırlandı. Elde edilen stoklar 24 saat boyunca çalkalanarak ayrışmaları sağlandı. HDTABr 'nin su da çözülebildiği konsantrasyon olan 100 mmol/l konsantrasyonunda olacak şekilde yüzey aktif madde stokları hazırlandı. Bu konsantrasyon değerine ulaşmak için oda sıcaklığında 3.64 gr HDTABr 'ye 100 mL saf su ile karıştırılarak tamamen çözünmesi sağlanmıştır.

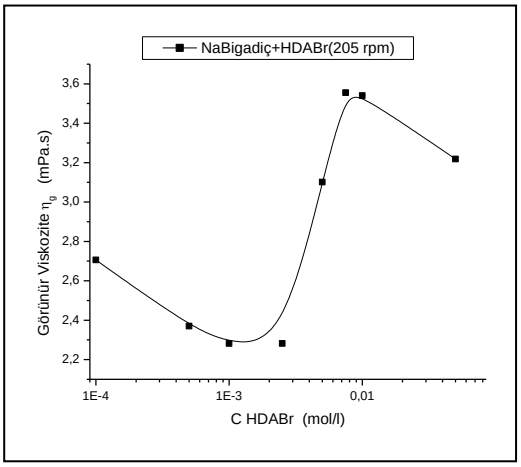
Reolojik ölçümlerde kullanılmak üzere toplamda 20ml' lik hacim'e ulaşmak için; 10ml %2' lik kil-saf su stoğu, 0.1–10 mol/l konsantrasyon aralığında HDTABr stok çözeltisi aralığında karıştırıldı ve reolojik ölçümlerde kullanılmak üzere stok çözeltiler hazırlanmıştır.

7.3.4. Yüzey Aktif Madde Katkılı NaBi Dispersiyonlarının Reolojik Ölçümleri

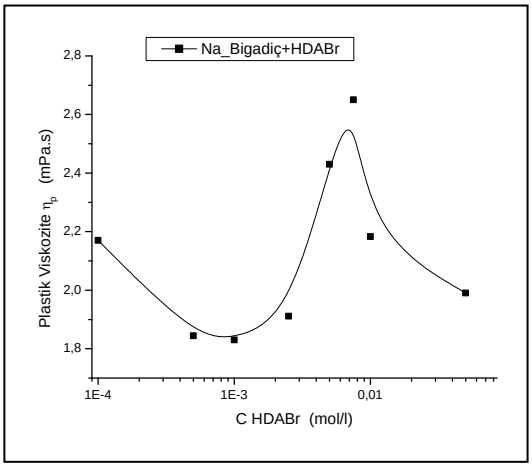
NaBi dispersiyonunun öncelikle reolojik ölçümleri daha sonra zeta potansiyeli ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Brookfield marka DV-III model reometrede, hazırlanan 20 ml' lik dispersiyonların 0–330 sn^{-1} kayma hızı aralığındaki kayma gerilim değerleri ölçülmüştür. Ölçümler sonunda elde edilen kayma hızı - kayma gerilimi grafiklerinin lineer kısımlarının extrapole edilmesi ile akma-gerilme değerleri (τ_e) ve lineer kısmın eğimi ile de plastik viskozite (η_{pl}) değerleri elde edilmiştir. . Kayma hızı–kayma gerilimi grafiklerinde oluşan histerezis alanın hesaplanması ile de histerezis alanları hesaplanmıştır. HDTABr/NaBi dispersiyonlarının görünür viskozite (55 ve 205 rpm lerde), plastik viskozite, akma gerilme değerleri belirlenmiş, histerezis alanları saptanmıştır. Tüm dispersiyonlar akma gerilme değerine sahip Bingham plastik akış modeline uymuşlardır.

Tablo 7.3. Farklı oranlarda değişen yüzey aktif madde ilavesi sonucu reolojik ölçüm sonuçları

C_HDABr (mol/l)	η_G(55rpm) (mPa.s)	η_G(205rpm) (mPa.s)	η_{PL} (mPa.s)	τ (□□Pa)	Histerezis(Pa/s)
0	3,872	2,706	2,170	0,147	17,092
0.0005	3,435	2,37	1,844	0,142	16,462
0.001	3,163	2,282	1,83	0,127	14,46
0.0025	3,163	2,282	1,911	0,103	13,4
0.005	4,581	3,101	2,43	0,18	18,98
0.0075	5,235	3,555	2,65	0,251	18,81
0.01	6,598	3,54	2,183	0,367	26,052
0.05	6,216	3,218	1,99	0,339	29,551

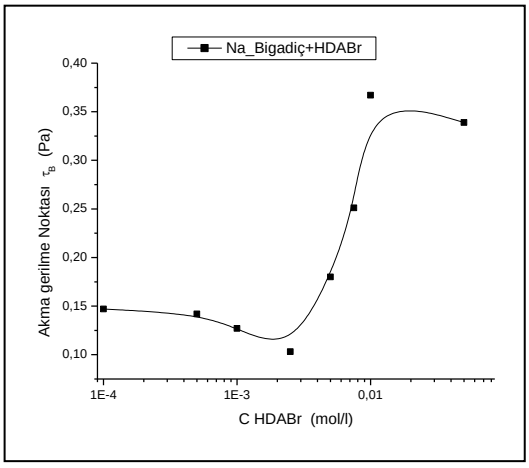


Şekil. 7.10.a.NaBi/HDTABr'nin Görünür viskozite değerleri

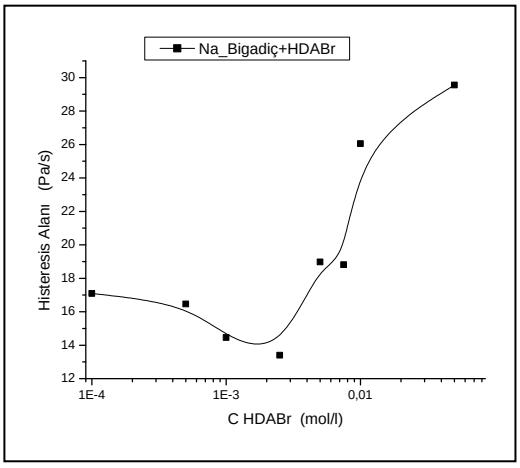


Şekil 7.10.b. NaBi/HDTABr'nin Plastik viskozite değerleri

Görünür ve plastik viskozite değerleri ilk ilavelerde azalmış 4. ilaveden başlıyarak artış göstermiştir (şekil 7.10 a ve b). $7.5x10^{-3}$ mol/l'lik katkıda her iki değerde maksimuma ulaşmışlardır. Önce değerlerin azalması sonra artması yüzey aktifin inorganik tuza benzer bir etki yaptığını göstermektedir. İlk ilavelerde yüzey aktif maddelerin yüzeye tutunmaları ile yükler ekranlanmakta mevcut kümeler dağılmakta sistem daha rahat akabilmektedir. İlave miktarı arttırıldığında katyonik yüzey aktifin yüzeye tutunması birim hücre aralıklarına girerek inorganik katyonların yerini alması ile akışa daha büyük direnç gösterebilen yapılar meydana gelmektedir. Kil minerallerinin yüzeylerine tutunan yüzey aktif moleküllerinin kuyruk kısımlarının birbirlerine tutunması büyük kümeleri oluşturmaktadır. Katkı miktarı daha da arttırıldığında reolojik parametrelerin azalması bu yapıların dağıldıklarını göstermektedir. Dispersiyondaki partiküllerin birbirileri ile etkileşimlerini en iyi yansıtan parametre olan Akma-Gerilme değeri daha ılımlı bir iniş göstermektedir. Bu yorumun üzerine yapılan XRD analiz sonuçlarının değerlendirilmesi elektrokinetik ölçümlerin verileri ile uyum sağlamaktadır.

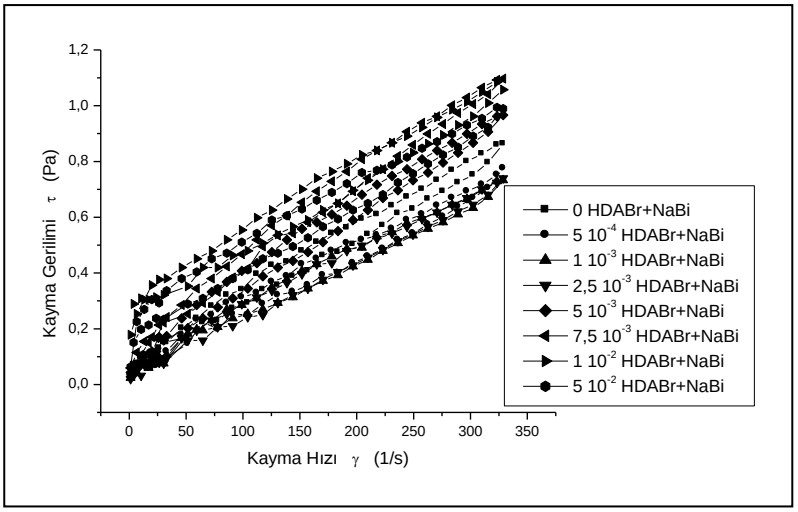


Şekil 7.11.a. NaBi/HDTABr'nin Akma-Gerilme değeri



Şekil 7.11.b. NaBi/HDTABr'nin Histeresiz Alanı

Şekil 7.11 a'da akma gerilme, şekil 7.11.b'de ise histerezis alan değerleri yüzey aktifin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak verilmiştir. Her iki eğrinin tavrı da görünür ve plastik viskozite eğrilerinin tavrı ile oldukça uyumludur.



Sekil 7.12. NaBi dispersiyonuna farklı orandaki HDTABr katkısı sonucu reolojik ölçümleri

Şekil 7.12 'de NaBB ve yüzey aktif katkılı dispersiyonların akış eğrileri bir arada verilmiştir**.**

7.3.5. Yüzey Aktif Katkılı Dispersiyonun Elektrokinetik Ölçümleri

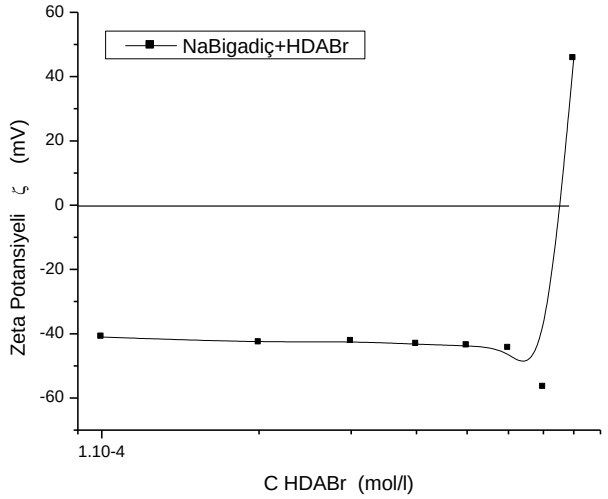
Dispersiyonların zeta potansiyeli ölçümleri Malvern 2000 Zetasizer'da alınmıştır. Zeta potansiyeli ölçümleri için dispersiyonların seyreltik olması gerektiğinden dispersiyonlar santrifüj makinesinde 6000 rpm'de 30 dakika içinde çöktürülmüştür. Dispersiyonların çökmeyen (supernatur) kısımlarının (seyreltik) mobiliteleri ve zeta potansiyelleri arka arkaya 2 'şer seriler halinde 10'ar kez ölçülüp ortalamaları alınmıştır.

Farklı miktarlardaki HDATBr yüzey aktif maddenin NaBi dispersiyonuna ilavesi sonucu zeta potansiyeli ve mobilite ölçümleri sonuçları tablo 7.4'de verilmiştir

Tablo 7.4. NaBi kil dispersiyonuna yüzey aktif ilavesi sonucu zeta potansiyeli ve mobilite ölçümleri

C_HDABr (mol/l)	Mobilite	Zeta	KCPs
0	-3,225	-41.05	2748
$5\ 10^{-4}$	-3,3545	-42.7	2941.45
$1\ 10^{-3}$	-3,3285	-42.35	2742.3
$2{,}5\ 10^{-3}$	-3.4035	-43.3	2591.9
$5\ 10^{-3}$	-3.4355	-43.75	2379.7
$7{,}5\ 10^{-3}$	-3.497	-44.5	2568.2
$1\ 10^{-2}$	-4.446	-56.6	4948.15
$5\ 10^{-2}$	3.585	45.65	3839.7

Saf NaBi dispersiyonun Zeta potansiyeli değerinin –41 mV olması dispersiyonun defoküle bir yapıda olduğunu göstermektedir.



Şekil 7.13.Zeta potansiyelinin konsantrasyon ile değişimi

Zeta potansiyeli-Yüzey aktif konsantrasyonu eğrisini gösteren şekil 7.13'den ilk ilavelerde yüzey aktif madde moleküllerinin kil taneciklerinin negatif yüzeylerine az miktarda tutunduklarını, son ilavelerde ise yüzeyin neredeyse tamamını kapladığını, ikinci bir tabakanın oluşumunun varlığını göstermektedir. Dispersiyondaki tüm tanelerin yüksüz oldukları nokta olarak tanımlanan sıfır yük noktası HDTABr'nin zeta potansiyeli grafiğinde gösterilmiştir

7.3.6. XRD Ölçümleri

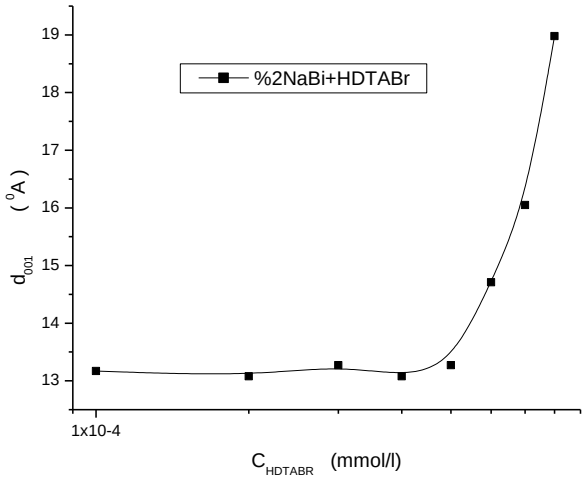
Montmorillonit kilinde birim hücreler arasındaki aralık (tabakalar arası mesafe olarak tanımlanan aralık) değişebilir katyonların büyüklüğü ve hidrasyon derecesine bağlı olarak değiştiğinden, yüzey aktif madde moleküllerinin birim hücreler arasına yerleşip yerleşemediği, bu mesafenin X-ışınları difraksiyonu analizi ile anlaşılabilmektedir.

Yapılan X-ışını difraksiyonu ölçümleri sonucunda tablo 7.5'de aynı zamanda d mesafelerinin yüzey aktif madde konsantrasyonu ile değişimi ise şekil 7.14'da verilmiştir.

C_{HDTABr} (mol/l)	2θ	d_{001} (°A)
0	6.7	13.17
$5x10^{-4}$	6.75	13.08
$1x10^{-3}$	6.65	13.27
$2.5x10^{-3}$	6.75	13.08
$5x10^{-3}$	6.65	13.27
$7.5x10^{-3}$	6	14.71
$1x10^{-2}$	5.5	16.05
$5x10^{-2}$	4.65	18.98

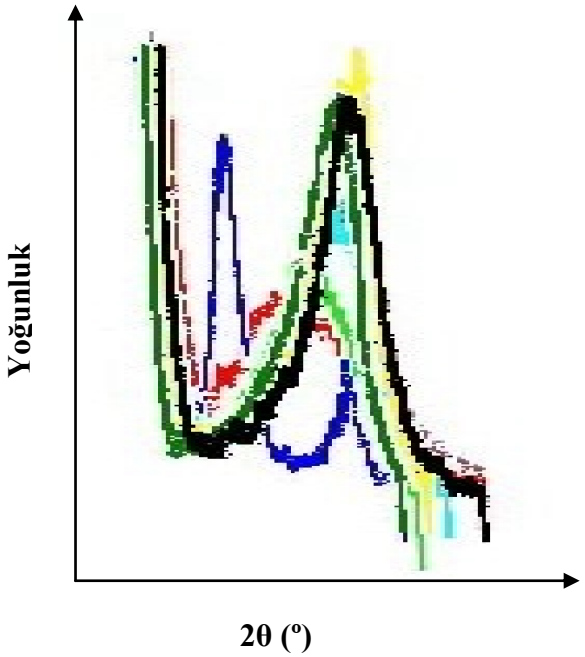
Tablo7.5. NaBi dispersiyonuna HDTABr ilavesi sonucu x-ışını ölçüm sonuçları

Yüzey aktif malzeme ilavesiz NaBi dispersiyonunda d_{001} aralığı 13.17 ^{0}A olarak saptanmıştır. Yüzey aktif malzemenin ilk üç ilavesinde dikkate değer herhangi bir değişim gözlenmemiştir, bu durum bu konsantrasyonlarda HDTABr molekülünün tabakalar arasına girmediğini göstermektedir. Artan ilavelerde tabakalar arasına tedrici bir yüzey aktif madde girişi gözlenmekte, son yüzey aktif madde ilave miktarı olan 5 x 10^{-2} mol/l'lik ilavede tabakalar arası mesafe 18.98 ^{0}A bulunmuş olup ilk ve son yüzey aktif madde katkısı arası mesafe değişimi 5.81 ^{0}A kadar artmıştır.



Şekil 7.14. NaBi dispersiyonuna HDTABr ilavesi sonucu x-ışını ölçümü

Yapılan literatür araştırmalarına göre bu artış değerinden; HDTABr moleküllerinin NaBi dispersiyonu numunesi tabaka aralığına çift ve yüzeye paralel bir yerleşim gösterdikleri anlaşılmaktadır [7].

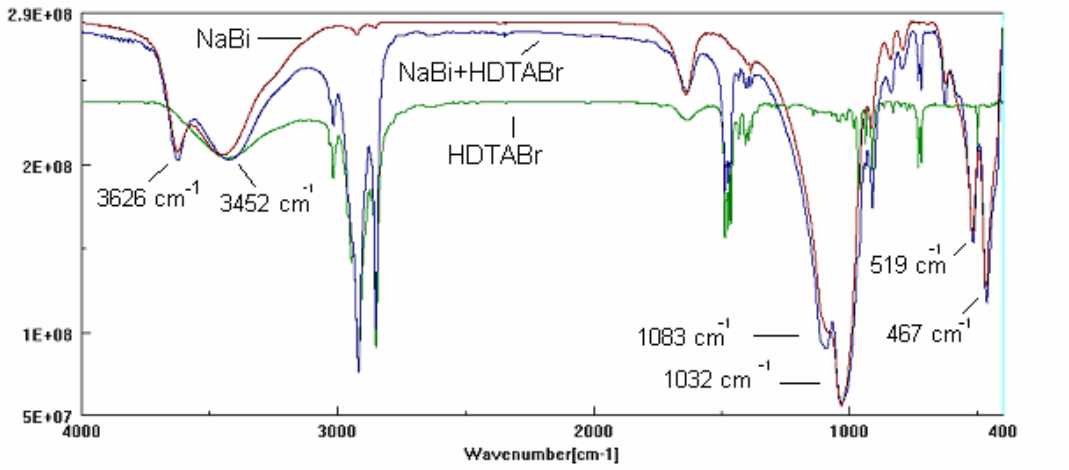


MOR	NaBi
SiYAH	NaBi + 5x 10^{-4}
K.Yeşil	NaBi + 1 x 10^{-3}
SARI	NaBi + 2.5 x 10^{-3}
TURKUAZ	NaBi + 5 x 10^{-3}
YEŞİL	NaBi + 7.5 x 10^{-3}
KIRMIZI	NaBi + 1 x 10^{-2}
MAVi	NaBi + 5 x 10^{-2}

Şekil 7.15. Farklı konsantrasyon ilavesi sonucu xrd pikleri

7.3.7. NaBi / HDTABr Organokilinin FTIR sperkturumu

Na-bentonitin (NaBI) oda sıcaklığındaki FTIR spektrumunda zayıf pik şeklinde 3626 cm^{-1}'de montmorilonit'den gelen yapısal hidroksil gerilim pikleri gözlenirken, HDTMABr yüzey aktif maddesinin ilave edilmesi ile oluşan sistemlerin spektralarında, montmorilonit'den gelen ve 3626 cm^{-1}'de gözlenen yapısal hidroksil piki 3622 cm^{-1}'e kadar kaymıştır. Na-bentonit 3452 cm^{-1}'de görülen yapısal hidroksil absorbsiyonu, HDTMABr adsorplamış Na-bentonitte önce yüksek alana kaymış ve sonra ilave arttıkça belirgin bir şekilde 3422 cm^{-1}'lere düşmüştür. Na-bentonitte 1638 cm^{-1}'lerde görülen HOH deformasyon pikinde, HDTMABr adsorplamış Na-bentonitte belirgin bir değişme görülmemiştir.



Şekil 7.16. NaBi/HDTABr organokilinin FTIR spektrumu

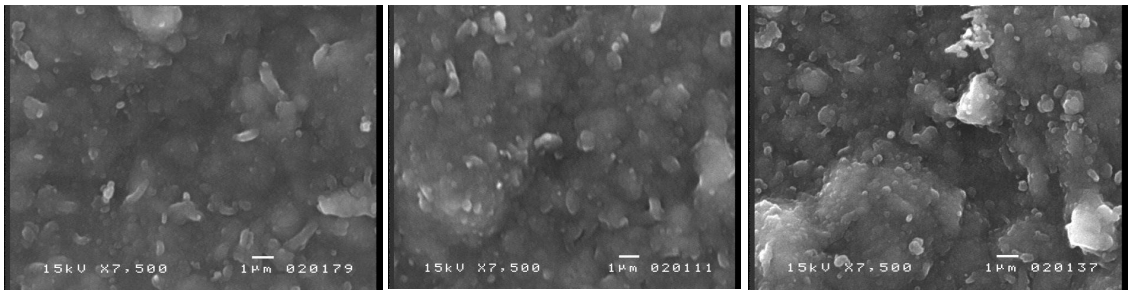
1083 cm^{-1}'de omuza sahip 1032 cm^{-1}'deki Si-O gerilim piki ile 519 ve 467 cm^{-1}'deki Si-O bükülme pikleri, HDTMABr adsorplamış Na-bentonitte 1111 ve 1035, 516 ve 463 cm^{-1}'e yayvanlaşarak kaymıştır. Ayrıca 625 cm^{-1}'deki Al-O gerilim piki, HDTMABr adsorplamış Na-bentonitte 627 cm^{-1}'e kaymış ve çok belirginleşmiştir.

HDTMABr adsorplamış Na-bentonite ait spektrumda 3017, 2918, 2850, 1473, 1464 cm^{-1}'lerde lineer alkil gruplarına ait C-H gerilim, CH_2 simetrik bükülme ve CH_3 asimetrik bükülme pikleri ve 1488 cm^{-1}'de amonyum katyonunun karakteristik asimetrik C-H bükülme piki görülmüştür.

Bu neticeler, HDTMABr molekülleri ile kil partiküllerinin yüzey ve ara yüzeyi ile etkileştiğini göstermektedir. Yapısal OH gerilim frekansının HDTMABr absorplamış üründe yayvanlaşıp 30 cm^{-1} kadar düşük frekansa kayması hidrojen bağlarının oluştuğunun göstergesidir. 1111 cm^{-1}'de Si-O-C bağlarının HDTMABr adsorplamış Na-bentonit FTIR spektrumunda görülmesi, kil partiküllerinde yeni organik bağ oluştuğunu göstermesi açısından oldukça ilginçtir.

7.3.8. Nabi / Hdtabr Organokilinin Yüzey Morfolojisi

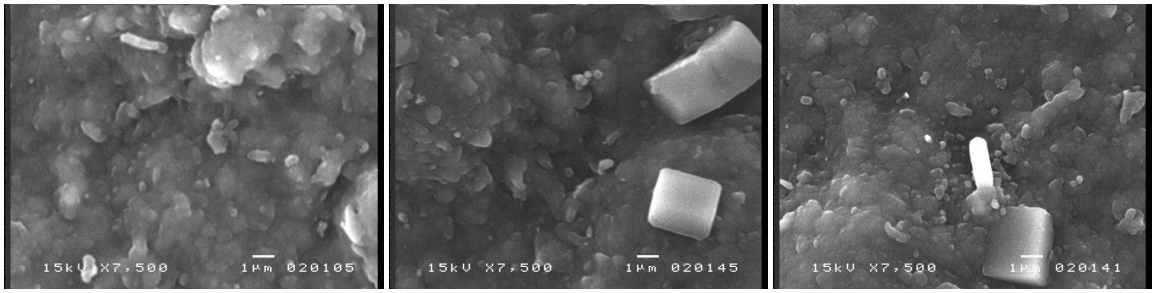
Yüzey aktif katkılı ve katkısız dispersiyonların morfoloji ve yapısal özellikleri taramalı electron mikroskobu (SEM) mikrografları ile belirlendi. Smektit mineralleri doğal koşullarda küçük ince tabakalı bir yapı gösterirler (yaprak ya da gül'e benzer). Yüzey aktif ilavesinden sonra bu morfoloji değişir. SEM mikrograflarının yüzey aktif ilavesi ile değişmesi kil partikülleri ile yüzey aktif madde moleküllerinin etkileştiklerini göstermektedir.(şekil 7.17 a, b, c)



(a) (b) (c)

Şekil 7.17. a) %2 NaBi, **b)** %2 NaBi/5x10^{-4} HDTABr, **c)** %2 NaBi /1x10^{-3}HDTABr dispersiyonları morfolojileri

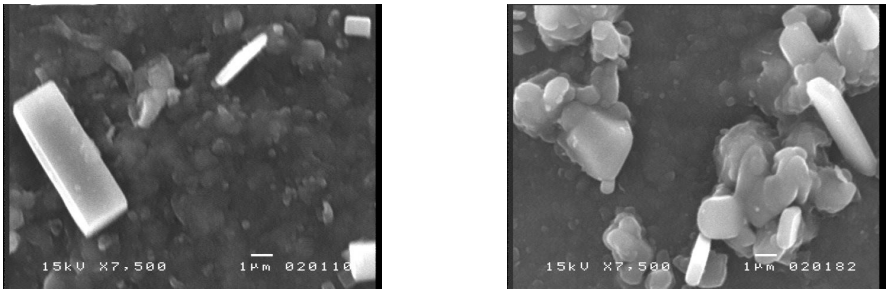
Yüzey aktif'in ilk ilavesinden (5x10^{-4} mol/l) sonra alınan SEM görüntüleri numunenin doğal haline ait SEM fotoğrafları (Şekil 7.17.a) ile karşılaştırıldığında büyük ölçekde bir değişiklik gözlenmemiştir.(Şekil 7.17.b). İkinci ilave ile birlikde ince yumaklar ve topaklaşmış yapılar gözlenmiştir.(şekil 7.17.c). Bu küresel yapıların çapı yaklaşık 0.25-1 µm arasında değişmektedir. İnce uzun morfolojik yapıların boyutları 1 µm altındadır.



(a) (b) (c)

Şekil 7.18.a) 2.5x 10^{-3} mol/l **b)**5x10^{-3} mol/l **c)** 7.5x10^{-3} mol/l yüzey aktif madde ilavesi sonucu SEM görüntüleri

Yüzey aktif'in 2.5x10^{-3} mol/l ilavesinde de ilk ilavelerin SEM görüntülerine benzer şekilde benzer yapılar görülmektedir(Şekil 7.18.a). HDTABr konsantrasyonunun artması ile kilin absorplayamadığı yüzey aktif madde molekülleri kil yüzeyinde kristalleşmiştir (şekil 7.18.b). Bu yapılar 3-4 µm boyutunda küp ve 5-6 µm uzunluğunda prizma şeklindedirler. 7.5x10^{-3} mol/l ilave sonrası bol miktarda yaklaşık 0.5 µm çapında küresel oluşumlar ve 1µm eninde 3 µm boyutunda prizmatik yapıda HDTABr molekülleri görülmektedir.



(a) (b)

Şekil 7.19 a) %2 NaBi/1x10^{-2} HDTABr **b)**%2 NaBi/5x10^{-2} HDTABr

Yüzey aktif madde konsantrasyonunun artması ile kil yüzeyinin daha düz bir yapıya sahiptir ve oluşan kristalleşmelerin boyutları 7µm boyunda 3 µm enindedir (şekil 7.19 a). Fazla yüklerden meydana gelen organik maddeler toplanmıştır. Yüzey aktif maddenin konsantrasyonunun artmasıyla organik malzemeler kil yüzeyini bir battaniye'ye benzer şekilde örtmektedir.(şekil 7.19.b)

9.SONUÇLAR

Bentonitik kil numunesi Balıkesir-Bigadiç yöresinden alınmış olup % 98'i smetit grubu kil minerallerinden Ca-montmorillonittir. Numune özellikle kedi kumu üretiminde kullanımakta olup üzerinde şimdiye dek bilimsel bir çalışma yapılmamıştır. Yapılan XRD ve IR analizleri montmorillonitin yanısıra eser miktarda amorf minerallerinin de bulunduğu saptanmıştır

Çalışmada doğal bentonitin; $NaHCO_3$ ile muamele edilmesiyle elde edilen Na formu kullanılmıştır.

Bu çalışmada ilk amaçımız minerolojik ve kimyasal açıdan karakterize edilen bir bentonit numunesinin su bazlı dispersiyonlarının plastik ve görünür viskozite, akma gerilme noktası niceliklerinin ve histeresis alan değerlerinin saptanarak akış özelliklerinin; elektriksel mobilite, zeta potansiyeli gibi elektrokinetik niceliklerin belirlenmesi ile de kolloidal özelliklerinin tanımlanmasıdır.

Tane boyut analizi NaBi dispersiyonundaki tanelerin CaBi dispersiyonundaki tanelerden daha küçük boyutlu olduklarını göstermiştir. CaBi numunesi dispersiyonunda taneciklerin % 90'ının 16.14 μm nin; %50 sinin 7.81 μm nin; %10'unun 2.91 μm nin altındadır. NaBi numunesi dispersiyonunda ise taneciklerin % 90'ını 7.34 μm nun; %50 si 3.71 μm nun; %10'unu 1.37 μm nin altında boyuta sahiptirler.

CaBi ve NaBi numunelerinin reolojik özellikleri dispersiyondaki katı oranları değiştirilerek yapılmış killerin akış davranışları üzerinde birim hücre aralıklarında bulunan katyon tipinin etkili olduğu gözlenmiştir. CaBi dispersiyonları dört katı oranında da Newtoniyen akış modeline uyarken NaBi dispersiyonları akma gerilme değerine sahip Bingham plastik akış modeline uymuşlardır. NaBi dispersiyonları incelen akış özelliği taşımaktadır. Katı oranı arttırıldığında tüm reolojik parametrelerin artması dispersiyonun yapısında tiksotropik jel oluşumunun arttığını göstermektedir. % 4'lük dispersiyonda geniş bir histeresis alanın gözlenmesi ise taneciklein birbiri ile etkileşmesi ile oluşan kümelerin bitişerek bir ağ yapı meydana getirdiklerini belirtmektedir.

% 2'lik kil dispersiyonlarına Heksadesiltrimetilamonyum bromür (HDTABr) yüzey aktifi $1x10^{-6}$ - $5x\ 10^{-2}$ mmol/l aralığında farklı konsantrasyonlarda ilave edilmiştir. Yüzey aktif katkılı tüm dispersiyonlar akma gerilme değerine sahip Bingham plastik akış modeline uymuşlardır. İlk ilavelerde yüzey aktif moleküllerinin yüzeye bazı noktalarda tutunması neticesinde yüzey yükleri ekranlanmış reolojik parametreler küçülmüştür. İlave miktarı arttırıldığında katyonik yüzey aktifin yüzeye tutunması birim hücre aralıklarına girerek inorganik katyonların yerini alması ile akışa daha büyük direnç gösterebilen yapılar meydana gelmektedir. Kil minerallerinin yüzeylerine tutunan yüzey aktif moleküllerinin kuyruk kısımlarının birbirlerine tutunması büyük kümeleri oluşturmaktadır. Katkı miktarı daha da arttırıldığında reolojik parametrelerin azalması bu yapıların bir miktar dağıldıklarını göstermektedir.

Elektrokinetik ölçümler yüzey aktif moleküllerinin net negatif yük taşıyan kil tanecik yüzeylerine ilk ilavelerde pek faza tutunamadıklarını son ilaveyle birlikte yüzeylere tutunmaları ikinci bir yüzey aktif tabakasının oluşması ile pozitif yüklenmiş kil tanelerinin kuvvetle birbirlerini ittiklerini göstermektedir. Bu durum reoloji ile de uyumludur. Son katkılarda reolojik parametrelerdeki azalma tanecikler arasında oluşan elektrostatik itme nedeni ile bitişmelerin kümeleşmelerin azaldığı anlaşılmaktadır.

XRD analiz neticeleri; yüzey aktifin ilk ilavelerinde yüzey aktif moleküllerinin tabaka aralığına girmediklerini belirlenmiş olan C_K değerinden sonra girmeye başladıklarını birim hücre aralığının şişmesine neden olduklarını göstermiştir. NaBi/HDTABr organokilinin X-ışınları toz kırınım patternleri ile yüzey aktif molekülünün soğurulması ile tabakalar arası uzaklığın 5.81 A^0 kadar arttığı saptanmıştır. Son ilavelerde reolojik parametrelerden akma gerilme ve histeresis alan nicelikleri için bulunan değerer XRD verileri ile uyumludur.

Doğal NaBi ve HDTABr katkılı dispersiyonların morfolojilerini ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan SEM analizi mikrograflarının farklı olması kil partikülleri ile yüzey aktif moleküllerinin etkileştiklerini göstermiştir.

Kolloidal kil dispersiyonlarında tiksotropik jel oluşumunun; dispersiyondaki katı oranı ve yüzey aktifin konsantrasyonuna bağlı olan partikül-partikül etkileşimi ile ilgili olduğu saptanmıştır.

Amacı kil dispersiyonlarının akış ve yüzey özelliklerini, mikro yapılarını, morfolojilerini farklı koşullarda tanımlayabilmek olan çalışmamızın sonucunda HDTABr yüzey aktif malzemesinin tüm bu özellikler üzerinde etkili olduğu anlaşılmıştır.

[1] **Alemdar A**. 2001.Bentonit ve montmorillonit dispersiyonlarının reolojik, viskoelastik,kolloidal özellikleri üzerine organik ve inorganik katkıların etkisi. Doktora Tezi , İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[2] **U.Brandenburg and G.Lagally**.1988.Rheological properties of Sodium Montmorillonite dispersions, Applied Clay Science,3,263-279

[3] **T.Permien and G.Lagally**. The Rheological and colloidal properties of bentonite dispersions in the presence of organic compounds ,Sodium montmorillonite and acids.Germany.1994

[4] **Worral,W.E.**'' Clays: Their nature, origin and general properties'' MacKlaren and ons,1968

[5] **Yalçın,T.,** 2001.Bentonite-su sistemlerinin reolojik ve elektrokinetik özellikleri üzerine yüzey aktif maddelerin etkisi. Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

[6] **İşçi S**. 2002. Bentonit dispersiyonlarına organik ve inorganik katkıların adsorbsiyonunun reolojik özellikleri üzerine etkisi. Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

[7] **David A. Laird,**1994. Evaluation of the structural formula and alkylammonium methods of determining layer charge.The Clay Mineral Society workshop lectures.volume 6.

[8] **Van Olphen**, H., 1963. An Introduction to Clay Colloid Chemistry, John Wiley & Sons Inc., New York.

[9] **Madencilik Sektörü** ,2002 , TMMOB Maden Mühendisleri Odası

[10] **G.Lagally,**1989.''Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions'' Applied Clay Science, 4. 105-123

[11] **Hiemenz,P. C., RajagopalanR**., 1997. Princeples of Colloid and Surface Chemistry, Marcel Dekker, Newyork

[12] **Paul F. Luckham, Sylvia Rossi.**1999, ''The Colloidal and Rheological properties of bentonite suspensions'' Advances in colloid and interface science

[13] **Neaman,A.,Singer,A**., 2000.Rheology of mixed Palygorskite-Montmorillonite Suspensions, vol48,713-715. Clays and Clay minerals

[14] **Zhao, H., Low, P. F., Bradford, J. M**., Electrolyte concentration on particle interaction in three homoionic sodium soil clay suspensions.(1991)

[15] **Zeta-Meter,Inc**.1997. Zeta potential: A Complete Course in 5 Minutes

[16] **Hunter,R. J.,** Zeta Potential in Colloid Science Principles and Applications. 1981

[17] **Günister,E**., Bentonit dispersiyonlarına organik ve inorganik katkıların adsorbsiyonunun reolojik özelliklere etkisi Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

[18] **A.Neaman and A.Singer,**2000.''Rheological Properties of Aqueous suspensions of Palygorskite.Soil Science AM.Journal,Vol 64.January-February

[19] **Barnes,H.A.,** ''An Introduction to Rheology Elsevier'' ,Amsterdam-Lausanne-New York –Oxford-Tokyo,1989

[20] **J.Pan, G.Yang, B.Han, H.Yan.,**1997,'' Studies on interaction of Dodecytrimethylammonium Bromide with Na- and Al –Montmorillonite''. Journal of Colloid and interface science.194,276-280

[21] **M.Benna, N. Kbir-Ariguip, A. Magnin and F.Bergaya.,**1999.'' Effect of pH on Rheological properties of purified sodium bentonite suspensions''. Journal of colloid and interface Science, 218,442-455

[22] **Y. Yang, Zi-kang Zhu, J. Yin, X. Wang, Z. Qi.,**(1999). '' Preparation and properties of hybrids of organo-soluble polymide polyimide and montmorillonite with various c chemical surface modification methods''. Polymer 40, 4407- 4414

[23] **Y.Matsuo, K. Watanabe, T. Fukutsuka, Y. Sugie,** 2003, '' Characterization of n- hexadecylalkylamine-intercalated graphite oxides as sorbents''. Carbon 41, 1545- 1550

[24] **X. Lu, X. Cui, M. Song.,** 2003., '' Study on the alteration of chemical composition and structural parameters of modified montmorillonite'' Minerals Engineering 16., 1303-1306

[25] **J. Lee, C.Lee, L. Juang,** 1999, '' Size effects of exchange cation on the pore structure and surface fractality of Montmorillonite''., Journal of colloid and interface science 217, 172-176

[26] **M.J. Carrizosa, P.J. Rice, W.C. Koskınen, I. Carrizosa, M.D. Carmen Hermosın.,**2004., '' Sorption of isoxaflutole and dkn on organoclays.'' Clays and clay minerals, Vol 52, No:3, 341-349

[27] **S.G. Busetti, E.A. Ferreiro.** 2004.,''Adsorption of Poly(vinyl Alcohol) on Montmorillonite''. Clays and Clay minerals, Vol 52, No.3, 334-340

[28] **Ö.Ceyhan, D.Baybaş.** 2001., '' Adsorption of some textile dyes by Hexadecylammonium bentonite'' Turk J. Chem 25, 193-200

[29] **Yürüdü, C.,** 2004,**''**Investigation of Rheology and electrokinetic properties of Hexadecylamine/Montmorillonite organoclay'' 8. Ulusal Sıvıhal Fiziği Sempozyumu. 24-26 Eylül, İstanbul

[30] **Atıcıoğlu,O.,** 1991. Yüzey Aktif Maddeler, İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Matbaası, İstanbul

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Karaman'da doğdu. 1997 yılında Etiler Lisesinden mezun oldu. 2002 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesinden mezun oldu ve İstanbul Teknik Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümünde Yüksek Lisans Eğitimine başladı