KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YENİ KİL-POLİMER KOMPOZİTLERİNİN SENTEZLENMESİ İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN BRİLLİANT YELLOW BOYASININ GİDERİMİ

ADEM ÜLKER

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YENİ KİL-POLİMER KOMPOZİTLERİNİN SENTEZLENMESİ İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN BRİLLİANT YELLOW BOYASININ GİDERİMİ

ADEM ÜLKER

Prof.Dr. Nalan TEKİN		
Danışman,	**Kocaeli Üniversitesi**	.....
Doç.Dr. Olcay MERT		
Jüri Üyesi,	**Kocaeli Üniversitesi**	.....
Prof. Dr. Ali KARA		
Jüri Üyesi,	**Uludağ Üniversitesi**	.....



Tezin Savunulduğu Tarih: 11.02.2019

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yapılan bu çalışmada, yeni kompozit materyaller (sepiyolit ve kalsine sepiyolit-poli(vinilimidazol) kompozitleri) sentezlenmiştir. Sentezlenen kompozitlerin FTIR, XRD, SEM, TGA/DTA ve BET analizleri ile karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon işleminden sonra, sentezlenen kompozitler sulu çözeltilerden Brilliant Yellow (BY) boyasının giderimi için adsorban olarak kullanılmış ve elde edilen adsorpsiyon denge verileri kullanılarak kinetik, termodinamik ve izoterm çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Belirlenen kil-polimer kompozitlerinin adsorpsiyon kapasiteleri organik boyanın giderimi için karşılaştırılmış ve elde edilen sonuçlar yorumlanmıştır.

Tez danışmanlığımı üstlenerek bu çalışmanın başlangıcından sonlandırıldığı ana kadar değerli vaktini, deneyimlerini benimle paylaşan, her zaman bilgi ve tecrübeleriyle destek olan kendisiyle çalışmaktan büyük onur duyduğum çok değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Nalan Tekin'e teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Beni bugüne kadar yetiştiren, tüm hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, bu zorlu süreçte her zaman yanımda olup benden desteklerini esirgemeyen aileme çok teşekkür ederim.

Tez çalışmamda araştırmanın başından sonuna kadar görüş alışverişinde bulunduğum arkadaşlarım Sümeyye YALDUZ ve Nigar MAMMADLI'ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tez çalışması Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2016/066 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.

Şubat – 2019 Adem ÜLKER

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ v
TABLOLAR DİZİNİ ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ x
ÖZET xi
ABSTRACT xii
GİRİŞ 1
1. GENEL BİLGİLER 2
1.1. Boyar Madde 2
1.1.1. Boyar maddeler ve genel özellikleri 2
1.1.2. Boyar madde türleri 3
1.1.3. Malzeme kaynağına göre boyalar 4
1.1.3.1. Doğal boyalar 4
1.1.3.2. Sentetik boyalar 4
1.1.3. Boyar maddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması 5
1.1.3.1. Asidik boyar maddeler 5
1.1.3.2. Bazik boyar maddeler 5
1.1.3.3. Direkt boyar maddeler 5
1.1.3.4. Brilliant yellow 5
1.1.3.5. Dispers boyar maddeler 6
1.1.3.6. Mordan boyar maddeler 6
1.1.3.7. Sülfür boyar maddeler 7
1.1.3.8. Reaktif boyar maddeler 7
1.1.3.9. Solvent boyar maddeler 7
1.1.3.10. Küp boyar maddeler 7
1.1.3.11. Pigment boyar maddeler 7
1.2. Boyar Maddelerin Sağlık ve Çevresel Boyutu 7
1.2.1. Su kirliliği 8
1.2.2. Su kirliliğinin insan sağlığı üzerine etkisi 8
1.2.3. Tekstil atıksuları, özellikleri ve çevresel etkileri 9
1.3. Biyolojik Yöntem 10
1.4. Kimyasal Yöntem 10
1.5. Fiziksel Yöntem 10
1.5.1. Adsorpsiyon 11
1.6. Adsorpsiyon İzotermleri 13
1.6.1. Freundlich modeli 13
1.6.2. Langmuir izotermi 14
1.7. Adsorpsiyon Kinetiği 15
1.8. Killer 16
1.8.1. Kil minerallerinin oluşumu 18
1.8.2. Kil minerallerinin sınıflandırılması 18

1.8.3. Sepiyolit 20
1.8.4. Sepiyolitin yapısı ve kimyasal bileşimi 20
1.9. Polimer Kompozitler 24
1.9.1. Termosetler 24
1.9.2. Termoplastikler 25
1.10. Nanokompozitler 25
1.10.1. Nanokompozitlerin yapısı 26
1.10.2. Polimer/Kil nanokompozitler 27
1.11. Polimer/Kil Kompozitlerinin Üretim Yöntemleri 27
1.11.1. Çözeltide harmanlama yöntemi 27
1.11.2. Eritilmiş polimere organokil ilavesi (Eriyik harmanlama) 28
1.11.3. Yerinde (In-situ) polimerizasyon yöntemi 29
1.12. Poli(vinilimidazol) (PVI) 30
1.13. Literatür Özeti 31
2. MALZEME VE YÖNTEM/ARAŞTIRMA TEKNİKLERİ 34
2.1. Çalışmada Kullanılan Makine/Teçhizatlar 34
2.2. Sepiyolitin Temini, Saflaştırılması ve Kimyasal Bileşiminin Belirlenmesi 34
2.3. Farklı Sıcaklıklarda Kalsine Edilmiş Sepiyolit Örneklerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonları 34
2.4. Çapraz Bağlı Poly(Vinylimidazole) Sentezi 35
2.5. In-situ Polimerizasyon Yöntemi ile Sepiyolit/PVI ve Kalsine Sepiyolit/PVI Kompozitlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonları 35
2.7. Şişme Deneyleri 36
2.8. Tekrar Kullanılabilirlik Deneyleri 36
3. BULGULAR VE TARTIŞMA 38
3.1. Sepiyolit ve Kalsine Sepiyolit Örneklerinin BET Yüzey Alanları ve TGA Analizleri 38
3.2. Sepiyolit ve Kalsine Sepiyolit Örneklerinin Karakterizasyonu 39
3.2.1. Sepiyolit ve kalsine sepiyolit örneklerinin BET analizleri 39
3.2.2. Sepiyolit ve kalsine sepiyolit örneklerinin TGA analizleri 40
3.2.3. Sepiyolit ve kalsine sepiyolit örneklerinin FTIR analizleri 41
3.2.4. Sepiyolit ve kalsine sepiyolit örneklerinin XRD analizleri 42
3.2.5. Sepiyolit ve kalsine sepiyolit örneklerinin SEM analizleri 42
3.3. Çapraz Bağlı Poli(vinilimidazol), Sepiyolit/Poli(vinilimidazol) ve Kalsine Sepiyolit/Poli(vinilimidazol) Kompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu 43
3.3.1. Çapraz bağlı poli(vinilimidazol) sentezi 43
3.3.2. Sepiyolit/Poli(vinilimidazol) ve kalsine sepiyolit/Poli(vinilimidazol) kompozitlerinin sentezi 44
3.3.3. Çapraz bağlı poli(vinilimidazol), sepiyolit/poli(vinilimidazol) ve kalsine sepiyolit/poli(vinilimidazol) kompozitlerinin BET analizleri 45
3.3.4. Çapraz bağlı poli(vinilimidazol), sepiyolit/poli(vinilimidazol) ve kalsine sepiyolit/poli(vinilimidazol) kompozitlerinin FTIR analizleri 45

3.3.5. Çapraz bağlı poli(vinilimidazol), sepiyolit/poli(vinilimidazol) ve kalsine sepiyolit/poli(vinilimidazol) kompozitlerinin XRD analizleri 46
3.3.6. Çapraz bağlı poli(vinilimidazol), sepiyolit/poli(vinilimidazol) ve kalsine sepiyolit/poli(vinilimidazol) kompozitlerinin zeta potansiyeli analizleri 47
3.3.7. Çapraz bağlı poli(vinilimidazol), sepiyolit/poli(vinilimidazol) ve kalsine sepiyolit/poli(vinilimidazol) kompozitlerinin TGA analizleri 48
3.3.8. Çapraz bağlı poli(vinilimidazol), sepiyolit/poli(vinilimidazol) ve kalsine sepiyolit/poli(vinilimidazol) kompozitlerinin SEM analizleri 49
3.4. Poly(Vinylimidazole), Sepiyolit/Poly(vinylimidazole) ve Kalsine Sepiyolit/Poly(vinylimidazole) Kompozitleri ile Sulu Çözeltilerden Brilliant Yellow Boyar Maddesinin Giderimi 50
3.4.1. Adsorban miktarının etkisi 51
3.4.2. Boyar madde çözeltisinin başlangıç derişiminin etkisi 52
3.4.3. Çözelti pH'ının etkisi 53
3.4.4. Sıcaklık etkisi 59
3.4.5. Şişme deneyleri 67
3.4.6. Tekrar kullanılabilirlik deneyleri 69
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 75
4.1 Adsorpsiyon İzotermleri 75
4.2. Adsorpsiyon Kinetikleri 78
4.3. Sonuçlar 94
KAYNAKLAR 98
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 104
ÖZGEÇMİŞ…… 105

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Brilliant Yellow'un yapısal formülü. 6
Şekil 1.2. (a) Tek bir tetrahedral hücre, (b) tetrahedral hücrelerin meydana getirdiği tabaka. 17
Şekil 1.3. (a) Tek bir oktahedral hücre, (b) oktahedral hücrelerin meydana getirdiği tabaka 17
Şekil 1.4. Sepiyolitin kristal ve fiber yapısı 21
Şekil 1.5. Polimer/kil nanokompozitlerde, kil dağılımına bağlı olarak gözlenen mikro-yapı farklılıkları. 26
Şekil 1.6. Çözeltide harmanlama yönteminin şematik gösterimi. 28
Şekil 1.7. Eriyik halde harmanlama yönteminin şematik gösterimi. 29
Şekil 1.8. Yerinde (In-situ) Polimerizasyon yönteminin şematik gösterimi. 30
Şekil 1.9. PVI'nın kimyasal yapısı. 31
Şekil 1.10. Kappa-Carrageenan içeren nanokompozit hidrojelin basit şematik gösterimi 33
Şekil 3.1. Sepiyolitin ısı aktivasyonu sırasında meydana gelen reaksiyonlar. 40
Şekil 3.2. Ham ve kalsine edilmiş sepiyolit örneklerinin TG eğrileri. 40
Şekil 3.3. a) Sep b) Sep105 c) Sep200 d) Sep300 d) Sep500 e) Sep700 ve f) Sep900 örneklerinin FTIR spektrumları. 41
Şekil 3.4. Sepiyolit ve kalsine sepiyolit örneklerinin XRD desenleri. 42
Şekil 3.5. a) Sep b) Sep105 c) Sep200 d) Sep300 e) Sep500 f) Sep700 ve g) Sep900 örneklerinin SEM görüntüleri. 43
Şekil 3.6 Çapraz bağlı Poli(vinilimidazol)'ün sentezi. 44
Şekil 3.7. Sepiyolit ve Kalsine Sepiyolit/Poli(vinilimidazol) kompozitlerinin sentezi. 44
Şekil 3.8. a) Çapraz bağlı PVI b) Sep/PVI c) Sep105/PVI d) Sep200/PVI kompoziti 44
Şekil 3.9. (a) PVI (b) Sep/PVI (c) Sep105/PVI (d) Sep200/PVI (e) Sep300/PVI (f) Sep500/PVI (g) Sep700/PVI ve (h) Sep900/PVI FTIR spektrumları 46
Şekil 3.10. PVI, Sep/PVI ve kalsineSep/PVI XRD desenleri. 47
Şekil 3.11. PVI, Sep/PVI ve kalsineSep/PVI örneklerinin Zeta Potansiyelleri 48
Şekil 3.12. PVI, Sep/PVI ve kalsineSep/PVI örnekleriniTGA eğrileri. 49
Şekil 3.13. (a) Sep (b) PVI (c) Sep/PVI (d) Sep105/PVI (e) Sep200/PVI (f) Sep300/PVI (g) Sep500/PVI (h) Sep700/PVI ve (i) Sep900/PVI SEM görüntüleri. 50
Şekil 3.14. Brilliant Yellow'un adsorpsiyonuna çapraz bağlı PVI miktarının etkisi 52
Şekil 3.15. Brilliant Yellow'un adsorpsiyonuna boya çözeltisinin başlangıç derişiminin etkisi. 53
Şekil 3.16. PVI adsorbanı için pH 4 ve 11 arasındaki adsorpsiyon grafiği. 54

Şekil 3.17. Sep/PVI adsorbanı için pH 4 ve 11 arasındaki adsorpsiyon grafiği. 55
Şekil 3.18. Sep105/PVI adsorbanı için pH 4 ve 11 arasındaki adsorpsiyon grafiği. 55
Şekil 3.19. Sep200/PVI adsorbanı için pH 4 ve 11 arasındaki adsorpsiyon grafiği. 56
Şekil 3.20. Sep300/PVI adsorbanı için pH 4 ve 11 arasındaki adsorpsiyon grafiği. 56
Şekil 3.21. Sep500/PVI adsorbanı için pH 4 ve 11 arasındaki adsorpsiyon grafiği. 57
Şekil 3.22. Sep700/PVI adsorbanı için pH 4 ve 11 arasındaki adsorpsiyon grafiği. 57
Şekil 3.23. Sep900/PVI adsorbanı için pH 4 ve 11 arasındaki adsorpsiyon grafiği. 58
Şekil 3.24. Sepiyolit adsorbanı için pH 4 ve 11 arasındaki adsorpsiyon grafiği. 58
Şekil 3.25. pH 9' da adsorbanların adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması. 59
Şekil 3.26. 25 °C'de adsorbanların BY giderimi için adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması. 61
Şekil 3.27. 35 °C'de adsorbanların BY giderimi için adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması. 62
Şekil 3.28. 45 °C'de adsorbanların BY giderimi için adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması 62
Şekil 3.29. PVI adsorbanı için adsorpsiyonun sıcaklık ile değişimi. 63
Şekil 3.30. Sep/PVI adsorbanı için adsorpsiyonun sıcaklık ile değişimi. 63
Şekil 3.31. Sep105/PVI adsorbanı için adsorpsiyonun sıcaklık ile değişimi. 64
Şekil 3.32. Sep200/PVI adsorbanı için adsorpsiyonun sıcaklık ile değişimi. 64
Şekil 3.33. Sep300/PVI adsorbanı için adsorpsiyonun sıcaklık ile değişimi. 65
Şekil 3.34. Sep500/PVI adsorbanı için adsorpsiyonun sıcaklık ile değişimi. 65
Şekil 3.35. Sep700/PVI adsorbanı için adsorpsiyonun sıcaklık ile değişimi. 66
Şekil 3.36. Sep900/PVI adsorbanı için adsorpsiyonun sıcaklık ile değişimi. 66
Şekil 3.37. Sepiyolit adsorbanı için adsorpsiyonun sıcaklık ile değişimi. 67
Şekil 3.38. Adsorbanların deiyonize su ortamında 24 ve 48 saatlik şişme yüzdelerinin karşılaştırılması. 68
Şekil 3.39. PVI adsorbanı için tekrar kullanılabilirliğine ait % giderim grafiği. 70
Şekil 3.40. Sep/PVI adsorbanı için tekrar kullanılabilirliğine ait % giderim grafiği. 70
Şekil 3.41. Sep105/PVI adsorbanı için tekrar kullanılabilirliğine ait % giderim grafiği. 71
Şekil 3.42. Sep200/PVI adsorbanı için tekrar kullanılabilirliğine ait % giderim grafiği. 71
Şekil 3.43. Sep300/PVI adsorbanı için tekrar kullanılabilirliğine ait % giderim grafiği. 72
Şekil 3.44. Sep500/PVI adsorbanı için tekrar kullanılabilirliğine ait % giderim grafiği. 72
Şekil 3.45. Sep700/PVI adsorbanı için tekrar kullanılabilirliğine ait % giderim grafiği. 73

Şekil 3.46. Sep900/PVI adsorbanı için tekrar kullanılabilirliğine ait % giderim grafiği. 73
Şekil 3.47. Sepiyolit adsorbanı için tekrar kullanılabilirliğine ait % giderim grafiği. 74
Şekil 3.48. Adsorbanların tekrar kullanılabilirliklerinin karşılaştırılması için % giderim grafiği. 74
Şekil 4.1. PVI adsorbanı için Freundlich izotermi eğrisini veren lnqe' ye karşılık lnCe grafiği. 76
Şekil 4.2. Sep/PVI adsorbanı için Freundlich izotermi eğrisini veren lnqe' ye karşılık lnCe grafiği. 76
Şekil 4.3. Sep105/PVI adsorbanı için Freundlich izotermi eğrisini veren lnqe' ye karşılık lnCe grafiği. 76
Şekil 4.4. Sep200/PVI adsorbanı için Freundlich izotermi eğrisini veren lnqe' ye karşılık lnCe grafiği. 77
Şekil 4.5. Sep300/PVI adsorbanı için Freundlich izotermi eğrisini veren lnqe' ye karşılık lnCe grafiği. 77
Şekil 4.6. Sep500/PVI adsorbanı için Freundlich izotermi eğrisini veren lnqe' ye karşılık lnCe grafiği. 77
Şekil 4.7. Sep700/PVI adsorbanı için Freundlich izotermi eğrisini veren lnqe' ye karşılık lnCe grafiği. 78
Şekil 4.8. Sep900/PVI adsorbanı için Freundlich izotermi eğrisini veren lnqe' ye karşılık lnCe grafiği. 78
Şekil 4.9. Sepiyolit adsorbanı için Freundlich izotermi eğrisini veren lnqe' ye karşılık lnCe grafiği. 78
Şekil 4.10. PVI adsorbanı için 25 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği. 80
Şekil 4.11. Sep/PVI adsorbanı için 25 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği. 81
Şekil 4.12. Sep105/PVI adsorbanı için 25 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği. 81
Şekil 4.13. Sep200/PVI adsorbanı için 25 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği. 82
Şekil 4.14. Sep300/PVI adsorbanı için 25 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği. 82
Şekil 4.15. Sep500/PVI adsorbanı için 25 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği. 83
Şekil 4.16. Sep700/PVI adsorbanı için 25 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği. 83
Şekil 4.17. Sep900/PVI adsorbanı için 25 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği. 84
Şekil 4.18. Sepiyolit adsorbanı için 25 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği. 84
Şekil 4.19. PVI adsorbanı için 35 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği. 85
Şekil 4.20. Sep/PVI adsorbanı için 35 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği. 85
Şekil 4.21. Sep105/PVI adsorbanı için 35 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği. 86
Şekil 4.22. Sep200/PVI adsorbanı için 35 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği. 86

Şekil 4.23. Sep300/PVI adsorbanı için 35 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği. 87
Şekil 4.24. Sep500/PVI adsorbanı için 35 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği. 87
Şekil 4.25. Sep700/PVI adsorbanı için 35 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği. 88
Şekil 4.26. Sep900/PVI adsorbanı için 35 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği. 88
Şekil 4.27. Sepiyolit adsorbanı için 35 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği. 89
Şekil 4.28. PVI adsorbanı için 45 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği. 89
Şekil 4.29. Sep/PVI adsorbanı için 45 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği. 90
Şekil 4.30. Sep105/PVI adsorbanı için 45 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği. 90
Şekil 4.31. Sep200/PVI adsorbanı için 45 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği. 91
Şekil 4.32. Sep300/PVI adsorbanı için 45 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği. 91
Şekil 4.33. Sep500/PVI adsorbanı için 45 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği. 92
Şekil 4.34. Sep700/PVI adsorbanı için 45 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği. 92
Şekil 4.35. Sep900/PVI adsorbanı için 45 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği. 93
Şekil 4.36. Sepiyolit adsorbanı için 45 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği. 93

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Endüstriyel tip boyalar. 4
Tablo 1.2. Bazı killerin kimyasal bileşimleri 19
Tablo 1.3. Kil minerallerinin kristal yapılarına göre sınıflandırılması 19
Tablo 1.4. Sepiyolitin kullanım alanları. 23
Tablo 1.5. Tabakalı Sepiyolitin (Sanayi Sepiyoliti) Fiziksel Özellikleri 24
Tablo 3.1. Sepiyolitin Kimyasal Bileşimi. 38
Tablo 3.2. Kalsine edilmiş sepiyolit örneklerinin adlandırılması için kullanılan kısaltmalar. 38
Tablo 3.3. Sepiyolit ve kalsine sepiyolit örneklerinin farklı kalsinasyon sıcaklıkları için spesifik yüzey alanları. 39
Tablo 3.4. Çapraz bağlı PVI, Sep/PVI ve kalsine SEP/PVI örneklerinin spesifik yüzey alanları. 45
Tablo 3.5. Brilliant Yellow'un adsorpsiyonuna çapraz bağlı PVI miktarının etkisi 51
Tablo 3.6. Brilliant Yellow adsorpsiyonununa boyar madde çözeltilerinin başlangıç derişiminin etkisi 52
Tablo 3.7. Farklı adsorbanların farklı pH'lardaki adsorpsiyonuna ait deneysel veriler 54
Tablo 3.8. Farklı adsorbanlar için Brilliant Yellow adsorpsiyonunun sıcaklığa bağlılığı 60
Tablo 3.9. Adsorbanların 24 ve 48 saat sonunda şişme deneyine ait deneysel verileri. 68
Tablo 3.10. Adsorbanların tekrar kullanımı sonucu elde edilen % giderim değerleri. 69
Tablo 4.1. Langmuir ve Freundlich izotermlerininin hesaplanan parametrelerine ait verileri 75
Tablo 4.2. Adsorpsiyon işlemi için hesaplanan kinetik model parametreleri. 79

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

q_e	: Adsorbentin gramı başına adsorblanan adsorbant miktarı (mol/g)
m	: Adsorbentin kütlesi (mg)
E_a	: Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)
C_e	: Dengede sulu faz adsorbat konsantrasyonu (mol/L)
ΔH^*	: Entalpi Değişimi (kJ/mol)
ΔS^*	: Entropi Değişimi (J/mol.K)
R	: Evrensel Gaz sabiti (J/mol.K)
K_f	: Freundlich sabiti (mg/g)
N	: Heterojenite faktörü
K_L	: Langmuir sabiti (L/mg)
R^2	: Lineer regresyon katsayısı
ΔG^*	: Serbest Enerji Değişimi (kJ/mol)
T	: Sıcaklık (°C)
C_0	: Sulu çözeltinin başlangıç derişimi (mg/L)
q_t	: t anında adsorentin birim kütlesi başına adsorblanan adsorbat miktarı (mg/g)
k_1	: Yalancı birinci mertebe kinetik hız sabiti (1/dk)
k_2	: Yalancı ikinci mertebe kinetik hız sabiti (g.mol/dk)

YENİ KİL-POLİMER KOMPOZİTLERİNİN SENTEZLENMESİ İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN BRİLLİANT YELLOW BOYASININ GİDERİMİ

ÖZET

Tekstil, kozmetik, yiyecek, kağıt, plastik ve deri gibi çeşitli endüstri alanlarında yaygın bir şekilde kullanılan organik boyalar su kirliliği yaratan en önemli problemlerden biridir. Organik boyaların çevrede bozunurluğunun düşük olması sebebiyle sulardan ve atık sulardan giderimi çevre ve halk sağlığının korunması açısından önemlidir. Organik boyaların giderimi için fiziksel, kimyasal, fizikokimyasal ve biyolojik pek çok metot geliştirilmiş ve kullanılmıştır. Bu metotlar arasında adsorpsiyon boya giderimi için ekonomik ve etkili bir metot olarak değerlendirilmektedir. Organik boyaların giderimi için farklı adsorbanlar kullanılmasına rağmen, adsorbanların yüksek rejenerasyon maliyeti, düşük akış hızı ve atık sulardan adsorbanların zor ayrılması gibi bazı problemler nedeni ile atık suların kirleticilerden temizlenmesi hala zor bir işlemdir. Bu nedenle, atık sulardan organik boyaların giderimi için yeni adsorpsiyon materyallerinin araştırılması, elde edilecek adsorbanın düşük maliyeti, biyobozunurluğu ve çevreye dost doğası gereği değerli olacaktır. Polimerik adsorban materyaller atık su uygulamalarında son zamanlarda önemli rol oynamaktadır. Polimerik hidrojel materyaller pek çok farklı alanda kullanılmaları ve uygulamaları nedeni ile gittikçe artan bilimsel bir öneme sahiptirler. Son yıllarda, polimerik adsorbanların adsorpsiyon özelliklerinin modifikasyonu potansiyel olarak çalışılmaktadır. Literatürde, kil-polimer kompozitleri kullanılarak organik boyaların gideriminin gerçekleştirildiği birkaç çalışma olmasına rağmen, şimdiye kadar Brilliant Yellow adsorpsiyonu için sepiyolit-poli(vinilimidazol) ve kalsine edilmiş sepiyolit-poli(vinilimidazol) kompozitleri kullanılarak yapılmış herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmada, çapraz bağlayıcı varlığında in-situ polimerizasyonu vasıtasıyla yeni kompozit materyaller (sepiyolit ve kalsine sepiyolit- poli(vinilimidazol) kompozitleri) hazırlandı. Hazırlanan kompozitlerin FTIR, XRD, SEM, TGA/DTA ve BET analizleri ile karakterizasyon işlemleri gerçekleştirildi. Karakterizasyon işleminden sonra, hazırlanan kompozitler sulu çözeltilerden Brilliant Yellow (BY) boyasının giderimi için adsorban olarak kullanıldı. Temas süresi, sıcaklık, pH, boya derişimi ve adsorban miktarı gibi faktörlerin organik boya adsorpsiyonuna etkisi araştırıldı. Belirlenen adsorpsiyon denge verileri kullanılarak kinetik, termodinamik ve izoterm çalışmaları gerçekleştirildi. Belirlenen kil-polimer kompozitlerinin adsorpsiyon kapasiteleri organik boyanın giderimi için karşılaştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Kalsinasyon, Kompozit, Sepiyolit.

SYNTHESIS OF NEW CALCINATED SEPIOLITE POLY (VINYLIMIDAZOLE) COMPOZITES AND USE FOR REMOVAL OF BRİLLİANT YELLOW FROM AQUEOUS SOLUTIONS

ABSTRACT

Organic dyes are widely used in various industries such as textile, cosmetic, food, paper, plastic and leather and one of the most important water pollution problems. These organic dyes are non-degradable and persistent in the environment. Therefore, the elimination of organic dye from water and wastewater is important to protect environment and public health. Various methods of organic dye removal have been studied and developed including physical, chemical, physico-chemical and biological methods. Among these methods, adsorption is considered as an economical and efficient method for dye removal. Although different adsorbents have used for organic dye removal, it is still difficult to purify wastewater due to some problems in adsorption of organic dyes by adsorbents, such as high cost for regeneration, low flow rate, and difficult separation of absorbent from wastewater. Therefore, attempts to explore novel adsorption materials for removal of organic dyes from wastewater will be valuable due to their low cost, bio-degradability and friend-environmental nature. Recently, polymeric adsorbent materials play an important role in the treatment of wastewater. Polymeric hydrogel materials have attracted more scientific interest due to their many uses and applications in many fields, such as molecular filters, super absorbents, and contact lenses. In recent years, the modification of adsorption properties of the polymeric adsorbents was potentially studied. Although a few studies are reported on the removal of organic dyes by using clay-polymer composites, there is no report on sepiolite-PVI and calcined sepiolite-PVI composite for Brilliant Yellow adsorption yet. It will be expected that the obtained composites have high adsorption capacities for organic dye.

In this study novel composite materials (sepiolite, and calcined sepiolite-poly(vinylimidazole) (PVI) composites) were prepared by in situ polymerization method with cross-linker. The prepared composites were characterized by FTIR, XRD, SEM, TGA/DTA, and BET analysis. After characterization, the composite was potentially studied for removal of Brilliant Yellow (BY) dye from aqueous solutions. Different factors that could affect the organic dye adsorption behavior were studied as time of contact, temperature, pH, dye concentration and amount of adsorbent. The kinetic, thermodynamic and isotherm studies were done by using obtained equilibrium adsorption data. Adsorption capacities of obtained clay-polymer composites were compared for removal of organic dye. It will be expected that results obtained from this study will be published in SCI journals and presented in national and international conferences to contribute to the world of science.

Keywords: Adsorption, Calcination, Composites, Sepiolite.

GİRİŞ

Nüfusun hızlı bir şekilde artması, gelişen sanayileşme, plansız olarak artan çarpık kentleşme gibi sorunlar sebebiyle yaşamımızı devam ettirebilmemiz için gerekli olan doğal kaynaklar geri dönüşü olmayacak şekilde azalmakta ve çevre sorunlarınlarını da beraberinde getirmektedir. Çevre sorunlarının önemli bir bölümünü oluşturan sorunlardan biride su kirliğidir. Endüstri ihtiyacını karşılayan su tüketimi her on yılda bir iki katına çıkmaktadır. Bu sebeple su bilinçli tüketilmeli ve suyun doğru kullanılması için önlemler alınmalıdır.

Tekstil endüstrisi yüksek oranlarda farklı boya ve pigmentin kullanıldığı ve yüksek oranda organik madde içeren bir endüstri koludur. Tekstil endüstrisinde kullanılan boya ve pigmentler oranik içeriklerinin yüksek olması sebebiyle insan sağlığı ve çevre açısından ciddi problemleri beraberinde getirmektedir. Su kirliği bu problemlerin en önemli kısmını oluşturmaktadır.

Yapılan araştırmalar sonucunda boyar maddelerin yapısında bulunan nitro bileşikleri, polisiklik hidrokarbonlar ve buna benzer bileşiklerin kanserojen etkiye sahip olduğu ispatlanmıştır. Su kirliğine neden olan kimyasal maddeler, insan sağlığı üzerinde pek çok fizyolojik, akut ya da kronik rahatsızlıklara neden olmaktadır. Boyar madde içeren atık suların oluşturduğu başlıca problemler bununla sınırlı değildir. Boyama prosesi sonucunda orata çıkan organik atık içeren sular arıtılmadan alıcı ortamlara verildiğinde akarsular üzerinde birikmekte, güneş ışığını absorblayarak geçişini engellemekte ve fotosentetik aktiviteyi azltıcı yönde etkilemektedir. Bu sorunların bir sonucu olarak insan sağlığı ve çevrenin korunması amacı ile atık suların arıtımı zorunlu hale gelmiştir [1].

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Boyar Madde

Bir cismi renkli hale getirmek ve kalıcı bir renk oluşturmak amacıyla kullanılan organik yapılı bileşiklere boyar madde denir. Boyalar ve pigmentler bir malzemeye renk veren maddelerdir. Boyalar ve pigmentler arasındaki en büyük fark çözünürlüktür (bir sıvı içinde çözünme eğilimi). Renk maddesinin sıvı içinde çözüldüğü renklendirici olarak da bilinen boyalar, uygulandıkları malzeme tarafından emilir. Öte yandan pigmentler, uygulandığı yüzeye bağlanan bir boya filmi oluşturur ve sıvı içinde asılı kalan çok ince öğütülmüş renklendirici parçacıklardan oluşur.

İlk kullanılan boyalar metaloksit karışımı, killi toprak ve bazı bitki özsularından oluşmaktadır. Bu karışımların su ile karıştırıldıktan sonra boyama işleminde kullanıldığı varsayılmaktadır. Eski Mısırlılar boyalara parlaklık kazandırmak için boya karışımlarına zamk eklemişlerdir. Bu tip boyalar Mısır mumyalarında görülmüştür. Genellikle boya olarak isimlendirilen maddeler anorganik olmasına rağmen tekstilde kullanılan boyar maddeler organiktir [2].

1.1.1. Boyar maddeler ve genel özellikleri

Boyalar kompleks kimyasal yapılara ve yüksek molekül ağırlığına sahip renkli maddeler olarak tanımlanmaktadır. Boyar maddeler uygulandığı bir malzemeye renk vermekte kullanılırlar. Boyar maddeler boya ve pigment olmak üzere iki grupta toplanırlar. Boyalar, uygulama sırasında bir çözelti içerisinde kristalleri çözünerek hazırlanan maddelerdir ve bunların birçoğu organik bileşiklerden olup, yapılarında aromatik gruplar bulunmaktadır. İnorganik boyaların uygulama alanları ise sınırlıdır.

Renkli bileşikler aromatik halkalar veya konjuge çift bağlı alifatik zincirlerden oluşan kromofor denilen grupları oluşturur. Bu gruplara ise kromojen denir. Boyanın rengini belirleyen ve elyafa bağlanmasını sağlayan gruplara ise oksokrom grupları denir.

Aromatik halkaların mor ötesi spektrum bölgesindeki absorbsiyonu, görünür bölgedeki spektruma kayabilir. Bunun nedeni ise belirli grupların moleküle bağlanmasıdır. Bu şekilde kayma gösteren gruplara "kromofor grup" denir.

Bu grupları içeren aromatik halkaya sahip olan bileşiklere ise "kromojen grup" denir. Boyar maddeler kromojen gruplara oksokrom veya antioksokrom denilen grupların bağlanmasıyla oluşmaktadır.

Başlıca kromofor (renk oluşturan) gruplar;

Nitrozo grubu : -NO veya =N-OH

Nitro grubu : NO_2

Azo grubu : -N=N-

Etilen grubu : -C=C-

Karbonil grubu : -C=O

Başlıca oksokrom gruplar;

Hidroksil grubu : -OH

Amin grupları : $-NH_2$ veya –NHR

Başlıca antioksokrom grupları;

Karbonmonoksit : -CO

Azotmonoksit : -NO

Pigmenler, bir çözeltide kristal yapıları bozulmadan kalır ve çözünmezler, içine karıştırıldıkları maddelere renk vermektedirler. Pigmentlerin çoğu inorganik yapılı maddeler olmasına karşın son yıllarda organik yapıdaki pigmenler de kullanılmaktadır.

1.1.2. Boyar madde türleri

Boyalar, tekstil lifleri ve diğer materyaller üzerinde sentetik reaksiyon, absorpsiyon veya dispersiyon ile substrat olarak görev yaparlar. Renkler gün ışığına, rutubete, yıkanmaya, alkalilere ve farklı etkilere karşı dayanıklılıklarına göre değişir. Boyalar, Tablo 1.1.'de gösterildiği gibi boyama işlemlerinde performanslarına göre sınıflandırılabilir [3].

Tablo 1.1. Endüstriyel tip boyalar.

Grup	Uygulama
Temel	Yün, pamuk, ipek
Asit Boyalar	Sentetik elyaf, deri, yün, ipek
Geliştirilmiş Boyalar	Kumaş ve selülozik lifler
Solvent Boyaları	Yağlı boya renlendirme, mumlar, solvent mürekkepleri
Azoik	Pigmentler ve baskı mürekkepleri
Direkt	Selülozik, karışımlar ve pamuk
Küp	Selülozik, karışımlar ve pamuk
Reaktif	Kumaş ve selülozik lifler
Dispers	Sentetik elyaf boyaları
Optik / Floresan Parlaklaştırıcılar	Deri, pamuk, sentetik elyaf, spor eşyalar
Sülfür	Selülozik lifler ve pamuk
Organik pigmentler	Selülozik, karışımlı kumaşlar, kağıt, pamuk

1.1.3. Malzeme kaynağına göre boyalar

Boya maddesinin sınıflandırılması, esas olarak, yapıldığı kaynağın niteliğine bağlıdır.

1.1.3.1. Doğal boyalar

Doğal boyalar doğadan organik ve inorganik materyaller veya kaynaklardan elde edilir. Logwood, bitkilerden elde edilen doğal bir boyadır. Koyu siyah renkte ipek, yün, selüloz asetat ve naylonu doyurur. Tyrian moru hayvanlardan elde edilir ve Prusya mavisi doğal olarak oluşan minerallerden elde edilen inorganik bir boyadır [4].

1.1.3.2. Sentetik boyalar

Sentetik boyalar, kullanımı kolay, daha ucuz ve daha geniş renk yelpazesine sahip oldukları için popüler hale gelmiştir. Sentetik boyalar doğal boyalara kimyasal ilavesiyle elde edilir. Örneğin, yapay alizarin kömür katranı antrasenden sentezlenen sentetik bir boyadır. Modern giysiler için sentetik boyalar kullanılır.

1.1.3. Boyar maddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması

1.1.3.1. Asidik boyar maddeler

Sülfonik, karboksilik veya fenol organik asidin sodyum tuzudur. Molekülde bir veya birden fazla -SO_3H sülfonik asit grubu veya –COOH karboksilik asit grubu içerirler. Suda çözünür ve amfoterik lifler için afiniteye sahiptirler. Naylon, yün, kağıt, deri, gıda, kozmetik için kullanılırlar.

1.1.3.2. Bazik boyar maddeler

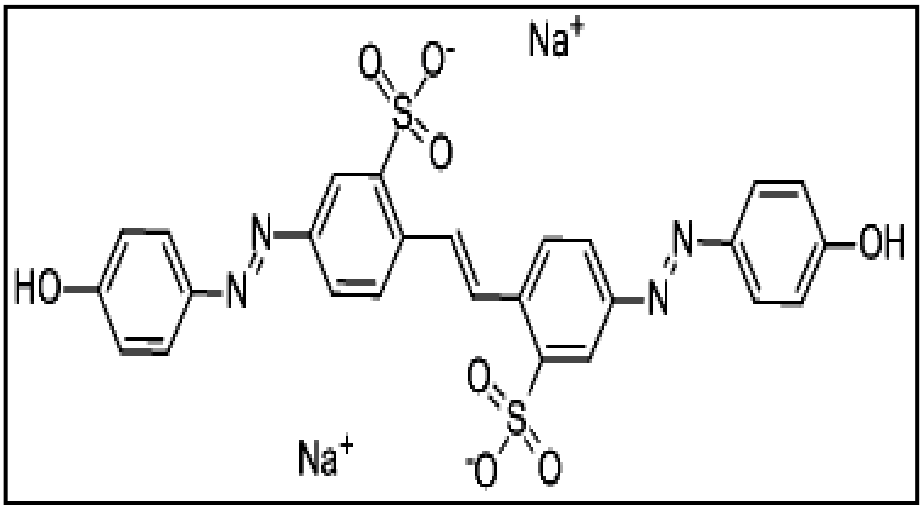
Katyonik boyar madde olarak adlandırılmalarının sebebi çözeltide renkli katyonlar vermesidir. Katyonik grubu renkli kısımlarında bulunur ve organik bazların hidroklorürleri şeklindedirler. Proton alıcı (bazik) oldukları için anyonik grup içeren liflere bağlanmaktadırlar. Bu boya tipi kağıtlarda, modifiye naylonlarda, polyesterlerde ve ilaçlarda kullanılır.

1.1.3.3. Direkt boyar maddeler

Bu boyalar pamuk ve suni ipek, kağıt, deri boyamalarında kullanılır. Ayrıca pH indikatörleri ve biyolojik renklendirici olarak da kullanılırlar. Direkt boyar maddeler suda çözünen anyonik boyalardır. Boyama normalde nötr veya hafif alkali boya banyosunda; sodyum klorür, sodyum sülfat veya sodyum karbonat eklenerek kaynama noktasına yakın bir yerde gerçekleştirilir [5].

1.1.3.4. Brilliantyellow

Brilliant yellow (BY) boyası fenole bağlanmış ve iki serbest hidroksil grubuna sahip olan, suda çözünebilen anyonik bir tetrazotize diaminostilben disülfonik asittir. ($C_{26}H_{18}N_4O_8S_2Na_2$) (Şekil 1.1). Turuncu renkli bir tozdur ve azo boyalarının grubuna aittir. PH 6.4'te sarı ve pH 8.0'da kırmızı-turuncu rengindedir. Alkalilere hatta karbonatlara ve amonyağa karşı çok hassas bir indikatördür [6].



Şekil 1.1. Brilliant Yellow'un yapısal formülü [7].

Brilliant Yellow yün, naylon ve ipek ipliklerin boyanmasında yaygın olarak kullanılan bir boyar madde olması sebebi ile genel bir endüstriyel kirleticidir. Ayrıca magnezyum için fotometrik bir indikatör ve polipirol filmlerin elektrokimyasal sentezinde de kullanılmaktadır.

1.1.3.5. Dispers boyar maddeler

Bu boyalar esas olarak çözünmeyen ve iyonik olmayan (noniyonik) boyalardır. Boyama işleminde dispers boyar madde hidrofobik elyaf tarafından difüzyon yolu ile emilir. Boyar maddenin elyaf içerisinde çözünmesiyle boyama işlemi gerçekleşir. Bunlar çoğunlukla polyester ve naylon, selüloz, akrilik elyaf gibi malzemelerin boyanmasında kullanılırlar.

1.1.3.6. Mordan boyar maddeler

Bu boyalar, boyanın suya, ışığa ve rutubete karşı hassaslığını artıran bir mordan kullanır. Mordan boyar maddeler asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler. Bitkisel ve hayvansal lifli maddelerle kararsız bileşikler oluştururlar. Bu sebeple boyar maddenin liflerin üzerine tutunması için mordan önce liflere yerleştirilir. Daha sonra ise lifler ile boyar madde suda çözünmeyecek şekilde reaksiyona girer. Bunlar temel olarak yün boyamak için kullanılır.

1.1.3.7. Sülfür boyar maddeler

Bu tip boyaların ara yapıları vardır. Nispeten küçük bir boya grubu oluştururlar, ancak düşük maliyetli ve iyi yıkama özellikleri bu boyaları ekonomik açıdan çok önemli kılar. Başlıca kullanım alanları pamuk ve sentetik ipek içindir.

1.1.3.8. Reaktif boyar maddeler

Bu boyalar, elyaf ile doğrudan reaksiyona girebilen bir ikame ediciye bağlı bir kromofor içerir. Bu boyalar kovalent bağ nedeniyle elyaf üzerine kuvvetli şekilde tutunur ve renkli kısımlarında reaktif grup bulunur. Doğal liflere reaktif boyaları ekleyen kovalent bağdır. Bu nedenle boyaların en kalıcıları arasında sınıflandırılırlar. Pamuk, yün ve naylon uygulamalarında kullanılırlar.

1.1.3.9. Solvent boyar maddeler

Bu tip boyalar genellikle polar olmayan veya az polar olan boyalardır ve dolayısıyla suda çözünmezler. Plastikler, benzin, yağlar vb. için kullanılırlar.

1.1.3.10. Küp boyar maddeler

Bu boya tipi suda çözünmez ve doğrudan boyama liflerinden yoksundur. Küp boyar maddeleri karbonil grubu içerir ve suda çözünmezler. Bu boyar maddeler indirgeme yoluyla suda çözünürler ve elyafa çektirilirler. Daha sonra yükseltgenme (oksidasyon) ile tekrar çözünmez hale getirilirler. Bunlar çoğunlukla pamuk, yün ve naylon için kullanılır.

1.1.3.11. Pigment boyar maddeler

Pigment boyar maddelerin elyafa karşı ilgisi yoktur. Kimyasal bağ ve absorbsiyon yapmamaktadırlar. Bu sebeple sentetik reçine gibi bir bağlayıcı yardımıyla elyaf üzerine bağlanmaktadırlar. Tekstil elyafı organik veya anorganik pigmentlerle boyanabilir ancak genellikle boyama işleminde organik pigmentler tercih edilir.

1.2. Boyar Maddelerin Sağlık ve Çevresel Boyutu

Petrokimya kaynaklı üretilen boyar maddelerin ve renkli bileşiklerin insan sağlığı açısından bazı riskleri bulunmaktadır. Yapılan bazı araştırmalar göstermiştir ki boya

ve bunlara benzer ürünlere deri, solunum ve sindirim yolu ile uzun süre maruz kalındığında alerji gibi basit sağlık sorunlarından kansere kadar varan sağlık problemleri ortaya çıkmaktadır.

1.2.1. Su kirliliği

İnsanlar yiyecek olmadan hayatlarını 8-10 gün sürdürebilirken susuz 2-3 günden fazla yaşayamamaktadırlar. Bu nedenle "su kirliliği" günümüzde gelecek açısından canlı varlığını kısıtlayacak kirlilik türlerinin başında gelir.

Yeryüzünde bulunan toplam su miktarı, 1600 x 106 km^3' tür. Bu suyun 220 x 106 km^3'ü kimyasal olarak bağlı su olmakla birlikte. geriye kalan 1380 x 106 km^3 suyu ise serbest su oluşturmaktadır. Yeryüzündeki serbest su, dünyanın tüm yüzey alanı üzerinde (560 x 106 km^2) sabit olarak 2700 m kalınlığında bir tabaka oluşturacak miktarda fazladır. Ancak bu toplam su miktarının %96,7'si denizlerdeki tuzlu sular oluşturur ve bu sular insanların gereksinimlerini karşılayabilmesi bakımından uygun niteliklere sahip değildir. Karalardaki toplam su miktarı, yeryüzündeki suların %2,4'ünü oluşturmaktadır (33,4 x 106 km^3). Karalardaki suyun sadece %10 kadarı teorik olarak kullanılabilir tatlı su potansiyelini oluşturmaktadır. Bu miktar yeryüzündeki toplam su potansiyelinin %0,3'üne tekabül etmektedir. Türkiye'nin yıllık ortalama akarsu potansiyeli 186 x 109 km^3 olmakla birlikte, bu kapasitenin ortalama 110 x 109 m^3'ü kullanılmaya uygundur. Nüfusumuzun 60 milyon olduğu düşünülürse, kişi başına düşen su miktarı 1830 m^3'tür. Bir ülkenin su zengini bir ülke olarak sayılabilmesi için, kişi başına düşen kullanılabilir su miktarının 10000 m^3'ten fazla olması gerekmektedir. Ülkemizde halen teknik yönden kullanılmaya elverişli 110 x 109 m^3 suyun 40 milyar m^3'ü kullanıma uygundur. Mevcut su potansiyelinin %12'si içme ve kullanımda, %10'u sanayide, %78'i tarımsal sulamada kullanılmaktadır [8].

1.2.2. Su kirliliğinin insan sağlığı üzerine etkisi

İnsan sağlığını tehdit eden en büyük etken su kirliliğidir. Dünya sağlık örgütünün (WHO) yayınladığı verilere bakıldığında gelişmekte olan ülkelerde meydana gelen hastalıkların %80'ninin içme suyundan kaynaklandığı görülmektedir.

Mikroorganizmalar ve parazitler bulaşıcı hastalık nedenleridir ancak toksik maddelerin de insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri vardır.

Su kaynaklarındaki iyonların miktarına ve türüne göre insan sağlığı üzerindeki etkileri de farklı olmaktadır. İçme sularında ağır metal ve eser elementlerin bulunma düzeyleri kritik seviyelere ulaştığında insan yaşamını tehdit etmektedir. Sularda bulunan kimyasal maddeler temas halinde insanlarda fizyolojik, akut veya kronik hastalıklara yol açmaktadır.

1.2.3. Tekstil atıksuları, özellikleri ve çevresel etkileri

Tekstil fabrikalarındaki boyar madde içeren atıksular hem renk hem de organik içeriği yüksek olduğu için ciddi bir kirlilik sorunudur. Boyar madde, tekstil imalatında bir alt tabakaya çözelti ya da dispersiyon halinde uygulanabilen ve böylece tekstil malzemelerine kalıcı bir renk veren bir organik maddedir. Boyaların alıcı su kaynaklarına küçük miktarlarda dahi boşaltılması sudaki yaşamı ve besin zincirini etkileyebilir. Atık suların alıcı sulara arıtılmadan verilmesi, sudaki flora ve faunaya etki eder ve birçok su kaynaklı hastalığa neden olur. Boyar maddeler ayrıca alerjik dermatite ve cilt tahrişine de neden olabilir. Tekstil atık sularıyla ilgili temel sorunlardan biri de renkli atıklardır. Renkli atıklar, görünür kirleticiler içermektedir. Atık su rengi ile ilgili temel sorun sadece toksisitesi değil, aynı zamanda alıcı sular üzerindeki istenmeyen estetik etkidir. Suyun içinden güneş ışığının geçişini engelleyerek sudaki canlı çeşitliliğini azaltan boyaların çoğunun biyobozunur olmayan yapısı, ciddi çevre problemlerini de beraberinde getirir. Bazı durumlarda, düşük derişimlerdeki boyalar dahi sudaki yaşam için zararlıdır. Birçok boyar madde insan sağlığı üzerinde olumsuz etkiye sahip olduğundan, boyar madde atıklarının uzaklaştırılması sağlıklı ortamın sağlanmasında çok büyük önem teşkil etmektedir. Bu nedenle, atık sulardan boyar maddelerin giderimi için uygun bir yöntemin kullanılması zorunludur [9].

Atık akışını etkilemeden atık su arıtma konusunda günümüzde hala devam eden problemler vardır. Devlet kurumları, sivil toplum kuruluşları ve kamuoyu çevre konularında giderek daha fazla endişe duymaktadır. Tekstil atık sularını arıtmak için kullanılan birçok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemlerin en iyi kombinasyonu, tesisin boyutuna, atık türüne ve gerekli uygulama yöntemine bağlı olarak tesisten

tesise farklılık göstermektedir. Genel olarak arıtma yöntemleri biyolojik, kimyasal ve fiziksel yöntemler olmak üzere üç ana kategoriye ayrılabilir.

1.3. Biyolojik Yöntem

Damlatmalı filtreler, aktif atık işlemi, anaerobik işlem, oksidasyon havuzlaması vb. gibi çeşitli biyolojik arıtma yöntemleri vardır. Aktif çamur işleminde, atık su, birincil çökeltme işleminden sonra bir tanka akar. Aktif çamurdaki mikroorganizma, atık sularda agregat oluşturularak uzaklaştırılır. Çamur ve atık su, biyolojik aktiviteler için gerekli olan oksijeni sağlayan basınçlı hava ile süspansiyon halinde tutulur. Havalandırılmış atık sürekli olarak geri çekilerek çökeltilmekte ve çamurun bir kısmı ise biyolojik aktivite için geri döndürülmektedir. Birçok tekstil kimyasalları ve boyalarının düşük biyobozunabilirliği nedeniyle, biyolojik arıtma, tekstil endüstrisi atık suları için her zaman etkili değildir [10].

1.4. Kimyasal Yöntem

Kimyasal arıtma, "atık su organik materyallerinin" oksidasyonu için kimyasalların kullanılması prensibine dayanır. Bu yöntem çoğunlukla su arıtma ve endüstriyel atıksu arıtımında kullanılır. Kimyasal yöntem, oksidasyon, koagülasyon veya çökeltme içerir. Fiziksel ve kimyasal arıtma teknikleri, renk giderimi için etkilidir, ancak biyolojik süreçlerden daha fazla enerji ve kimyasal kullanılır. Aynı zamanda kirliliği, atığın ek olarak arıtılmasını gerektiren katı veya sıvı olarak yoğunlaştırırlar. En büyük dezavantaj ise çamurun üretilmesidir. Koagülasyon sürecinde, bir kirletici haline gelebilecek ve arıtma maliyetini artırabilecek büyük miktarda çamur oluşur.

1.5. Fiziksel Yöntem

Fiziksel muamele süreçleri genellikle, bileşenlerin formunu kimyasal olarak değiştirmeden bir atığı çeşitli bileşenlerine ayırmak ve deriştirmek için belirlenen süreçleri ifade eder. Süspansiyon malzemelerinin ayrılması için fiziksel özellikler kullanılmaktadır. Filtrasyon ve sedimantasyon, fiziksel arıtma süreçlerinin iki örneğidir [11]. Fiziksel yöntem, membran filtrasyonu, nano filtrasyon, ters ozmoz ve adsorpsiyonu içerir. Membran filtreleme, atık sudan kirletici maddelerin uzaklaştırılmasında etkili bir araçtır. Ancak ilk yatırım maliyeti çok büyüktür ve

işlemde kullanılan zarın periyodik olarak değiştirilmesi gerekir. Adsorpsiyon yöntemi ise tekstil atıklarının alıcı sulardan uzaklaştırılması için kullanılan en etkili fiziksel işlemdir.

1.5.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, gaz veya sıvı fazda bir maddenin (adsorbat) katı bir yüzey üzerinde biriktiği bir işlemdir. Katı maddelerin yüzeylerindeki bileşikleri seçici olarak tutabilmeleri, geniş yüzeyli gözenekli malzemelerin (adsorban) kapasitesine dayanır. İki çeşit adsorpsiyon vardır. Bunlar; fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlardır.

Fiziksel adsorpsiyon, Van der Waals kuvvetleri, dipol etkileşimleri ve hidrojen bağları ile elde edilir. Adsorban ve adsorbat arasında elektron alışverişi yoktur. Fiziksel adsorpsiyon için gerekli aktivasyon enerjisi olmadığından, dengeye ulaşmak için gereken süre çok kısadır. Fiziksel adsorpsiyon, spesifik olmayan ve geri dönüşümlü bir süreçtir.

Kimyasal adsorpsiyon, adsorban ve adsorbat molekülleri arasında oluşan kimyasal bağdan kaynaklanır, bu nedenle adsorbanın elektronik özelliklerinin yanı sıra kimyasal özellikleri de spesifiktir. Kovalent bağ ile adsorban ve adsorbat arasındaki bağlanma, zayıf kimyasal adsorpsiyon olarak adlandırılır; iyonik bağlarla bağlanma ise güçlü kimyasal adsorpsiyon olarak adlandırılır.

Adsorpsiyon, moleküllerin, iyonların veya atomların, çözünmüş katı, sıvı veya bir gazın bir yüzey üzerine tutunması olarak adlandırılabilir. Adsorbatın belirli bir yüzdesi, adsorpsiyon işleminde adsorbanın yüzeyinde tutunur. Adsorpsiyon uygulamaları kararlı olan kirleticilerin gideriminde yüksek verim sağlamaktadır. Adsorpsiyon işlemi ekonomiktir ve yüksek kalitede ürün oluşmasını sağlar. Bu işlem temas süresi, sıcaklık, pH, boya/adsorban etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı ve tanecik büyüklüğü gibi birtakım fiziko-kimyasal parametrelere bağlıdır.

Adsorpsiyon ile renk gideriminde en çok kullanılan maddelerden birisi aktif karbondur ve özellikle katyonik, mordant ve asit boyalar için etkilidir. Ancak dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalar için giderim verimi düşüktür. Adsorpsiyon performansı aktif karbonun tipine ve atıksuyun karakteristiğine bağlıdır.

İşlemin dezavantajı rejenerasyon ve tekrar kullanılabilirliğinin düşük olmasıdır. Bu durumu gidermek için ise aşırı miktarda aktif karbon kullanılır. Ancak giderim verimi yüksek olan aktif karbon pahalı bir malzemedir [12].

Günümüzde adsorpsiyonun birçok uygulama alanı vardır. Sulardan istenmeyen koku ve lezzetin giderilmesinde, aromatik ve parafinik hidrokarbon karışımlarının ayrılmasında, sulu şeker çözeltilerinin ve petrol ürünlerinin renginin giderilmesinde, endüstriyel sulardan istenmeyen koku ve safsızlıkların giderilmesinde adsorpsiyon işlemi önem kazanmaktadır. Adsorpsiyon, atık sudan çok çeşitli kirletici maddelerin giderimi için kullanılabilir. Adsorpsiyon sadece giderim işleminde yüksek verime sahip olmakla kalmaz, aynı zamanda en etkili ve ekonomik sistemdir. [13]. Adsorpsiyon işlemi atık su arıtımında aşağıdaki amaçlar için kullanılmaktadır [14].

1. Su ve atıksulardan istenmeyen tat ve kokuların giderimi,

2. Böcek ilaçları (intektisit), bakteri ilaçları (bakterisit) ve buna benzer pestisitler biyolojik arıtma tesislerinden arıtılmadan çıkabilirler. Bu ilaçların alıcı sulara geçmemesi için üçüncül arıtma olarak,

3. Eser miktarlardaki toksik maddelerin (fenol vb.) sulardan arıtımı,

4. Temizlik maddelerinin (deterjan vb.) sulardan arıtımı,

5. Endüstriyel atıksuların bünyesinde yer alan organik maddelerin ve rengin giderimi,

6. Nitro ve kloro gibi özel organik bileşik ve maddelerin atıksulardan uzaklaştırılması,

7. Toplam organik karbon (TOK) ve klor gereksiniminin düşürülmesi,

8. Sulardan klor giderilmesi (deklorinasyon).

Ayrıca silika jeller, doğal killer, uçucu kül+kömür karışımı, ağaç kabukları ve mısır koçanı gibi malzemeler de, boya gideriminde adsorban olarak kullanılabilmektedir. Bu maddelerin ucuz ve kolay elde edilebilir oluşu boyar madde giderimindeki kullanımlarını ekonomik olarak cazip kılmaktadır [15].

1.6. Adsorpsiyon İzotermleri

Sabit sıcaklıkta dengedeki bir çözeltide kalan çözünen maddenin derişimine karşı adsorbanın birim ağırlığı başına adsorbe olan madde miktarı grafiğe aktarılır ve adsorpsiyon izotermi adı verilen eğriler elde edilir. Adsorpsiyon izotermleri adsorbanın ve adsorpbatın nasıl etkileştiğini açıklar. Bu sebeple de adsorpsiyon izotermleri, adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı ve adsorbanların optimizasyonu için önem teşkil etmektedir.

Adsorpsiyon izotermleri bir yüzeye adsorbe olan adsorbat için denge şartlarını gösterir. Adsorpsiyon izotermi genel olarak, bilinen miktardaki bir adsorban ile farklı derişimlerde adsorbat çözeltilerinin dengeye ulaşması ile elde edilir. Deney sonunda çözeltideki adsorbat derişimleri, adsorban üzerine adsorplanmış adsorbat derişimlerine karşı grafik edilir. Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermleri ile açıklanmaktadır. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısı R^2'nin 0,95'den büyük olduğu) izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Bunun yanında bir veya daha fazla izotermin de uygun olduğu durumlar söz konusu olabilir. Adsorpsiyon işlemlerini açıklamak için farklı adsorpsiyon izotermleri ve modelleri kullanılır. En çok kullanılan izotermlerin başında Freundlich, Langmuir ve BET izotermleri gelir.

1.6.1. Freundlich modeli

İlk kez 1907'de H.Freundlich tarafından verilmiştir. Freundlich izotermi heterojen bir yüzey (değişken özelliklere sahip yüzey) üzerine adsorpsiyona dayanan deneysel bir modeldir. Çözeltiden adsorpsiyon için olduğu gibi gazların adsorpsiyonu için de başarılı bir şekilde kullanılabilen bir izotermdir. Dengede adsorbanın gramı başına adsorplanan adsorbat miktarı, q_e (mol/g) ve adsorbatın derişimi, C_e (mol/L) ile verilirse Freundlich eşitliği aşağıdaki denklem ile ifade edilir:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \qquad (1.1)$$

Burada K_F ve n, Freundlich sabitleridir ve yukarıdaki denklemin her iki tarafının doğal logaritması alınırsa aşağıdaki doğrusal eşitlik elde edilir [16].

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \cdot \ln C_e \quad (1.2)$$

Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir. Denklem (1.2) kullanılarak çizilen grafik düz bir doğru verecektir. Bu doğrunun eğiminden n ve kesim noktasından K_F sabitleri hesaplanabilir. Burada 1/n heterojetine faktörü olarak tanımlanır. Adsorban yüzeyi ne kadar heterojense bu değer sıfıra o kadar yakın olur.

1.6.2. Langmuir izotermi

1916'da Irving Langmuir, adsorpsiyonun basınçla ilişkisini açıklayan başka bir Adsorpsiyon izotermi önermiştir. Oluşturduğu teoriye dayanarak, adsorpsiyon ve basınç altında kalan yüzeyin aktif bölgelerinin sayısı arasında bir ilişkiyi betimleyen Langmuir Denklemi'ni türetmiştir. Bu modele göre adsorban üzerinde sabit sayıda adsorpsiyon bölgesi bulunur ve bu bölgelerin hepsi aynı enerji düzeyine sahiptir.

Langmuir modelinde adsorpsiyon, adsorbatın başlangıç derişimi ile birlikte doğrusal olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorplanmış madde miktarı sabit kalmaktadır. Ayrıca, bu izotermde adsorpsiyon enerjisi düzenlidir. Adsorpsiyon hızı adsorbat derişimi ve yüzey üzerinde bulunan aktif merkezler ile doğru orantılıdır. Bu izoterm, özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde denge durumunu net olarak açıklayamaz [17]. Langmuir izotermi aşağıdaki denklem ile ifade edilmektedir;

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1+bC_e} \quad (1.3)$$

Langmuir denkleminin doğrusal şekli;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m^b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.4)$$

Burada q_e denge adsorpsiyon kapasitesi (mg/L), C_e denge derişimi (mg/L), q_m maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve K_L (L/mg) ise Langmuir sabitidir.

Denklem (1.4) kullanılarak çizilen grafiğin eğiminden q_m ve kesim noktasından ise K_L değerleri hesaplanabilir.

1.7. Adsorpsiyon Kinetiği

Bir reaksiyonun mekanizmasının aydınlatılabilmesi için hız belirleme basamağının tespit edilmesi gerekmektedir. Asorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi ile birlikte adsorbat ile adsorban arasındaki temas süresi bulunur. Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması 4 ana maddede incelenebilir.

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat molekülleri adsorbanı kaplayan film tabakasına difüze olurlar. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.

2. Film tabakasına difüze olan madde buradan adsorbanın gözeneklerine difüzlenir.

3. Adsorbat, adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeylere doğru ilerler.

4. Son basamakta ise adsorbat, adsorbanın gözenek yüzeylerine tutunur.

Adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise 1. Basamak yavaş basamak olacağından adsorpsiyonun hızını belirler. Eğer çözelti karıştırılırsa yüzey tabakasının kalınlığı azalacağından adsorpsiyonun hızı artacaktır. 4. basamağın hızı ölçülemeyecek kadar hızlı olduğu için adsorpsiyon hızını 2. ve 3. basamak tayin edecektir. 2. basamak adsorpsiyonun ilk dakikalarında 3. basamak ise adsorpsiyonun geri kalan zamanında uzun sürede meydana geldiği için adsorpsiyon işleminin hızını belirleyen basamağın 3. basamak olduğu varsayılabilir. Adsorpsiyon hızının belirlenmesinde kullanılan kinetik eşitlikler şunlardır;

Birinci derece Lagergren eşitliği [18];

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \qquad (1.5)$$

Burada k_1 Lagergren hız sabiti (1/dak); q_t herhangi bir t anında adsorplanan adsorbat miktarı (mol/g); t ise zamanı (dakika) ifade etmektedir. Reaksiyon hızı reaktiflerden sadece birinin derişimiyle doğru orantılı ise reaksiyon 1. derecedendir.

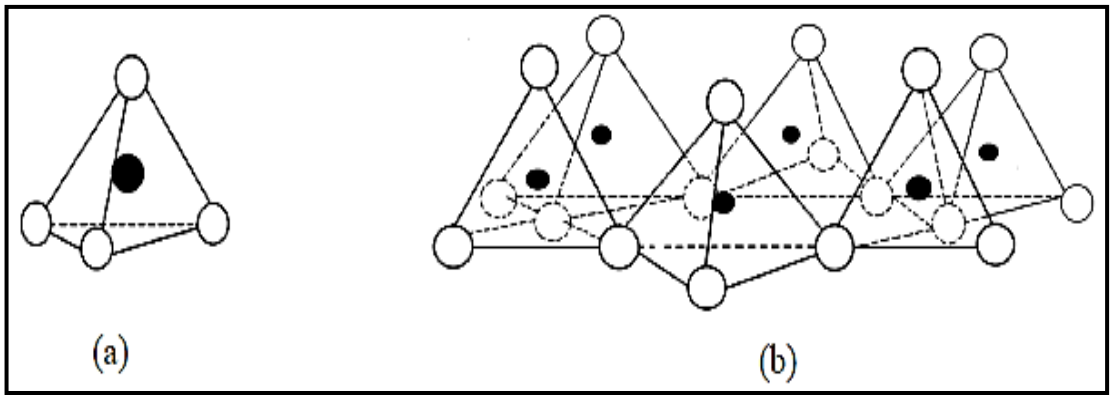
Yalancı ikinci derece adsorpsiyon hız eşitliği [19];

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2}\right] + \frac{t}{q_e} \quad (1.6)$$

Bu kısımda k_2, yalancı ikinci derece adsorpsiyon hız sabitini (g/mol dak) ifade eder. Yukarıdaki Denklem (1.6)'dan elde edilen grafiğin doğruların eğimlerinden k_1 ve k_2 değerleri hesaplanır. Deneysel veriler ile yukarıdaki denklemler kullanıldığında işleme en uygun adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon hız derecesi bulunabilir. Reaksiyon hızının bir reaktifin derişiminin karesi ile doğru orantılı olduğu reaksiyonlar ise 2. derecedendir. Reaksiyonlarda çevresel faktör olarak tanımlanan sıcaklık ve pH'da meydana gelen değişimler reaksiyon hızını yani kinetiğini etkiler [20].

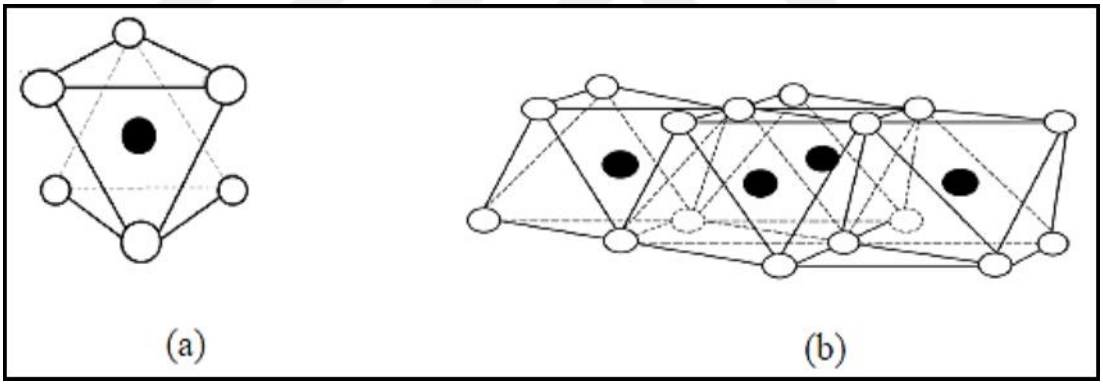
1.8. Killer

Killer için pek çok tanım yapılmakla beraber killer, jeoloji ve toprak bilimine göre tanecik boyutu 2 μm'den daha küçük olan çok ince taneli tabakalı silikat mineralleridir. SiO_2 ve Al_2O_3 tetrahedralleri bir tabaka meydana getirmek üzere farklı şekillerde birleşirler ve çeşitli kil minerallerini oluştururlar. Killer, çoğunlukla sediment veya kayaç bileşimli ve tane boyutu 0,02 mm'den küçük olduğundan rutin mikroskoplarda tayin edilememektedirler [21]. Ancak elektron mikroskobunda yapılan incelemelerde tayin edilebilir. Kilin kristal mineral parçacıklardan oluştuğu 1930 yılında Fry ve Hendricks tarafından X-ışını fotoğrafları yardımıyla kanıtlanmıştır [22]. Killer $mAl_2O_3\ nSiO_2\ pH_2O$ genel kimyasal bileşim formülü ile ifade edilebilir ve sarımtırak, kırmızımtırak, esmer gibi renklerde bulunabilirler. Kil mineralleri tedrahedral ve oktahedral birimin birleşmesiyle oluşurlar. Tetrahedral birimin merkezinde silisyum iyonu, köşelerinde ise oksijen veya hidroksit iyonları bulunur. Geometrik şekli düzgün dörtyüzlü ve tabanları aynı düzlemde kalmak üzere köşelerden 6'lı halka oluşturarak silika tabakasını meydana getirir.



Şekil 1.2. (a) Tek bir tetrahedral hücre, (b) tetrahedral hücrelerin meydana getirdiği tabaka.

Oktahedral birimin ise merkezinde alüminyum iyonu, köşelerinde ise, oksijen ve hidroksit iyonları bulunmaktadır. Oktahedral birimin geometrik şekli düzgün sekiz yüzlüdür ve birer yüzleri aynı düzlemde kalmak üzere köşelerinden birleşmeleri sonucunda alümina tabakasını oluştururlar. Eğer merkez iyon olarak magnezyum alüminyumun yerine geçerse brusit tabakası oluşmaktadır.



Şekil 1.3. (a) Tek bir oktahedral hücre, (b) oktahedral hücrelerin meydana getirdiği tabaka [23].

Killer, ısıtılınca çok yumuşarlar ve parçalanmadan şekil alabilirler, bundan dolayı plastik özellik kazanırlar. Kurutulduklarında veya pişirildiklerinde ise çok sertleşirler, suyu geçirmezler ve elektriği iletmezler [24]. Kil mineralleri tabaka yapısına bağlı olarak iki tabakalı (T:O), üç tabakalı (T:O:T) ve karışık tipte (T:OT/O) olabilir. Karışık tipte olan kil minerallerinde oktahedral ve tetrahedral katman sayısı farklı olabilir.

1.8.1. Kil minerallerinin oluşumu

Jeologlara göre, dünya bir zamanlar erimiş bir malzeme kitlesiydi. Soğuma sırasında, maddeler farklı katmanlara yerleşmeye başladı Soğumanın oluşturduğu yüzey tabakası çoğunlukla silis ve alüminadan yapılmış olan kayaçlardan meydana gelir [25]. Kil mineralleri tipik olarak, genellikle silikat taşıyan, düşük derişimlerde karbonik asit ve diğer seyreltilmiş çözücülerle kademeli kimyasal ayrışmanın bir sonucu olarak uzun zaman dilimlerinde oluşmuşlardır. Genellikle asidik olan bu çözücüler, kötü hava koşulları nedeni ile ayrışmadan sonra kaya kayalardan geçerler. Ayrışma işlemine ek olarak, hidrotermal aktiviteyle bazı kil mineralleri oluşur. Birincil ve ikincil olmak üzere iki tip kil çökeltisi bulunur. Birincil killer, toprakta tortu birikintileri oluştururlar ve oluşum yerinde kalırlar. İkincil killer, oluştuğu konumdan su erozyonu ile taşınan ve yeni bir tortul çökelti içinde biriken killerdir.

Kil mineralleri, farklı oksit ve hidrositlerde, asit ve alkali ortamlarda basınç ve sıcaklığın etkisine bırakılmışlardır. Deneyler sonucunda Al_2O_3-SiO_2-H_2O'nun farklı oranları, farklı sıcaklık ve basınç etkisi ile kil minerallerini oluşturmuşlardır. Örneğin, alkali ortamlarda 500 °C sıcaklıkta ve 530-540 atm basınç altında SiO_2/Al_2O_3 oranı 1/10 ise korendonun meydana geldiği, aynı ortamda 400 °C sıcaklığın altında ve 300 atm basıncında Böhmit mineralinin oluştuğu görülmüştür [26].

1.8.2. Kil minerallerinin sınıflandırılması

Kil mineralleri çok büyük ve karmaşık bir mineral dizilimine sahip olmaları içeriklerindeki yabancı bileşiklerin varlığı, oluşum yeri ve özelliklerinin değişik oluşu gibi faktörlerden dolayı birçok şekilde sınıflandırılabilirler. Genellikle kil mineralleri kristal yapılarına ve mineralojik bileşimlerine göre sınıflandırılırlar. Tablo 1.2'den görüleceği üzere kil minerallerinin kimyasal yapısındaki elementler ve bunların oksitlerinin oranları farklı kil mineralleri arasında belirgin bir ayırımın yapılamayacağını göstermektedir. Bu sebeple kil minerallerinin sınıflandırılmasında daha belirgin özelliklerin olduğu kristal yapıları esas alınır. Tablo 1.2'de bazı killerin kimyasal bileşimleri görülmektedir.

Tablo 1.2. Bazı killerin kimyasal bileşimleri [27].

	KAOLİNİT	MONTMORİLONİT	İLLİT	NONTRONİT
SiO_2	43.6 - 54.7	47.9 - 51.1	50.1 - 51.7	31.1 - 47.6
Al_2O_3	30.0 - 40.2	20.0 - 27.1	21.7 - 32.8	0.4 - 22.7
Fe_2O_3	0.3 - 2.0	0.2 - 1.4	0 - 6.2	15.2 - 40.8
MgO	0 - 1.0	2.1 - 6.6	2.0 - 4.5	0.1 - 4.0
CaO	0.03 - 1.5	1.0 - 3.7	0 - 0.6	0.6 - 4.5
K_2O	0 - 1.5	0.2 - 0.6	6.1 - 6.9	0.1 - 0.4
Na_2O	0 - 1.2	0.3 - 0.8	0.1 - 0.5	0 - 0.2
TiO_2	0 - 1.4	… - …	0.5 - …	0 - 0.1
H_2O	11.0 - 14.3	17.1 - 23.7	6.4 - 7.0	5.1 - 13.0

Tablo 1.3.Kil minerallerinin kristal yapılarına göre sınıflandırılması [28].

Tabaka Türü	Grup (x:yük)	Alt Grup	Türler
1:1	Serpetin-Kaolin x ~ 0	Serpetin	Krisotil,Antigorit,Amesit
		Kaolin	Kaolinit,Dikit,Nakrit,Haloysit
2:1	Talk-Pirofilit(x~0)	Talk	Talk,Willemseit
		Pirofilit	Pirofilit
	Smektit(x~0,25-0,6)	Saponit	Saponit,Hektorit,Saukonit
		Montmorilonit	Montmorilonit,Nontronit
	Vermikulit(x~0,6-0,9)	Trioktahedral	Trioktahedral Vermikulit
		Dioktahedral	Dioktahedral Vermikulit
	Mika(x~1,0)	Trioktahedral	Flogopit,Biotit,Lepidolit
		Dioktahedral	Muskovit,Paragonit
	Kırılgan Mika(x~2,0)	Trioktahedral	Klintonit,Anandit
		Dioktahedral	Margarit
Karışık Tabakalı	Klorit(x:Değişken)	Trioktahedral	Klinoklar, Kamosit, Nimit
		Dioktahedral	Donbasit
		Di-Trioktahedral	Kookeit,Sudoit
2:1 Zincir Yapılı	Sepiyolit-Paligorskit (x:Değişken)	Sepiyolit	Sepiyolit,Louglinit
		Paligarskit	Paligorskit

Kil minerallerinin özelliklerinin belirlenmesinde tetrahedral ve oktahedral tabakaların bileşimi ve düzeni çok büyük önem arz etmektedir. Bu bileşim ve düzen killerin uygulama alanlarının belirlenmesinde etkili olabilmektedir. Kil minerallerinin özelliklerinin değişiminde ve uygulama alanlarının belirlenmesinde kil mineralinin şekli, parçacık boyutu, yüzey karakteristiği, yüzey alanı ve yüzey yükleri gibi özellikleri en önemli parametrelerdir [29].

1.8.3. Sepiyolit

Sepiyolit, $Si_{12}Mg_8O_{30}(OH_2)_4.8H_2O$ formülü ile gösterilen, magnezyum hidrosilikattan ibaret doğal bir kil mineralidir. Tetrahedral ve oktahedral oksit tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir [30].

Sepiyolit doğada iki şekilde bulunmaktadır. Bunlardan birincisi lületaşı olarak bilinen α-sepiyolit'tir. Dış görünüşü deniz köpüğünü andıran lületaşı amorf, kompakt halde ve masif yumrular şeklindedir. Lületaşı, doğrudan ya da işlendikten sonra ısıtıldığında bünyesindeki suyu kaybeder. Bu nedenle hafifler ve önemli ölçüde direnç kazanır. İkincisi ise β-sepiyolit'tir. Küçük, yassı ve yuvarlak partiküller veya amorf agregatlar şeklindedir. α-sepiyolit pratik ve ticari anlamda işlenmeye elverişlidir, Küçük, yassı ve yuvarlak partiküller veya amorf agregatlar halinde oluşan β-sepiyolit ise tabakalı bir yapıya sahiptir Lületaşı (α-sepiyolit) Eskişehir ve Konya yörelerinde, sedimanter (β-sepiyolit) daha çok Eskişehir-Sivrihisar ve Mihalıççık-Yunusemre yörelerinde rastlanmaktadır. Türkiye'de ekonomik olarak değeri olan sanayi veya tabakalı tip sepiyolit yatakları, Eskişehir, Çanakkale, Bursa, Kütahya ve Isparta'da bulunmaktadır [31].

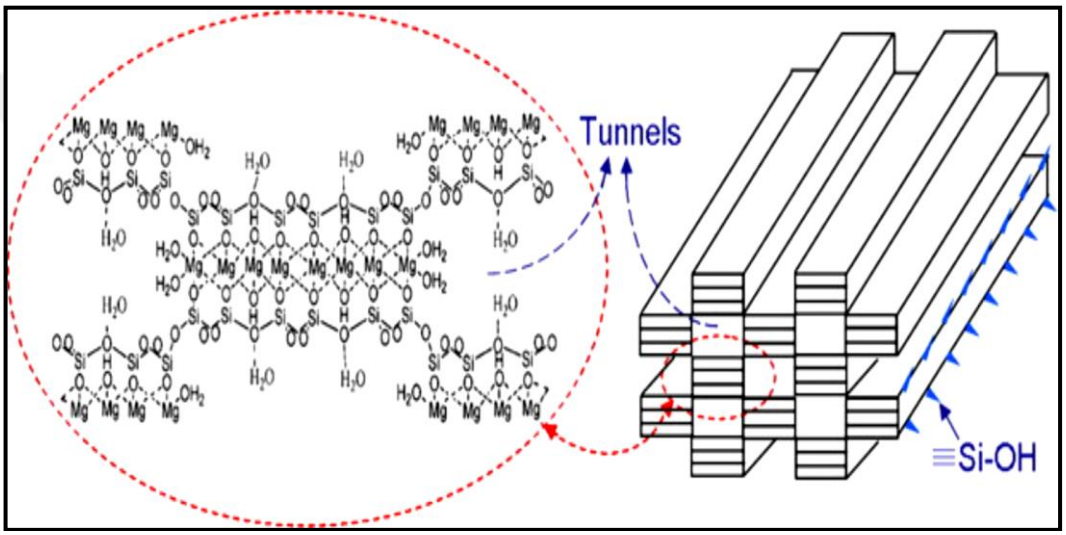
Dünya sedimanter sepiyolit üretiminin büyük kısmı İspanya tarafından karşılanmaktadır. Bu durum, rezervlerinin büyüklüğünden çok, son 30 yıllık araştırma ve geliştirme faaliyetleri sonucunda ortaya koydukları 40'ın üzerinde ürün çeşidi ve pek çok sayıda patentten kaynaklanmaktadır. Yine hiçbir rezervi olmamasına karşın Japonya'nın sepiyolit konusunda 4000'in üzerinde patenti olduğu belirtilmektedir. Maden Tetkik Arama Enstitüsü (MTA)'nün değişik projeler kapsamında yaptığı çalışmalarda, İspanya'dan sonra dünyanın en büyük sepiyolit rezervlerinin Türkiye'de olduğu ve 3 ayrı kalitede sedimanter kökenli sepiyolitin varlığı tespit edilmiştir [32].

1.8.4. Sepiyolitin yapısı ve kimyasal bileşimi

Sepiyolit minerali diğer kil mineralleri gibi düzgün dörtyüzlü (tetrahedral) ve düzgün sekizyüzlü (oktahedral) olmak üzere iki farklı yapı taşından oluşmaktadır. Sepiyolit, tetrahedral tabakaların altıgen halkalardan oluşan zincirler şeklinde uzaması ve bu

zincirlerin merkezinde magnezyum iyonları bulunan oktahedral tabakaların birbirine bağlanması sonucu oluşan lifli bir yapıya sahiptir.

Sepiyolit iki tetrahedral ve bir oktahedral yapıdan oluştuğu için, 2:1 (T:O:T) tabakalıdır, fakat ters ve düzensiz olan silika tabakalarına sahip olması nedeniyle tünellere benzeyen büyük boşlukları vardır [33]. Yapıda, tetrahedral tabakalar süreklilik göstermesine rağmen her altı tetrahedral tabakadan biri ters dönmekte ve zincirler arasındaki bağlar, Si-O-Si (siloksan) köprüleriyle sağlanmaktadır [34]. Şekil 1.4'te sepiyolitin kristal ve fiberyapısı görülebilmektedir.



Şekil 1.4. Sepiyolitin kristal ve fiber yapısı [35].

Sepiyolit, taban oksijen düzlemlerinden aşağı veya yukarı doğru yönelik şekilde düzenlenmiş Si-O tetrahedronlarıyla, oktahedral tabakalarından oluşan bir kristal yapıya sahiptir. Değişik kimyasal konumlarda olmak üzere, sepiyolitin yapısında mevcut dört çeşit su molekülü tanımlanmıştır.

1) Higroskopik Su (kaba nem): Sepiyolit yüzeyine adsorplanmış su molekülleridir.

2) Zeolitik Su: Kanal içlerinde veya yüzeyde hidrojen bağları ile bağlanmış adsorpsiyon suyudur.

3) Bağıl Su (Kristal Suyu): Talk benzeri zincirlerin kenarlarında bulunan ve yapıdaki oktahedral tabakanın uç magnezyum koordinasyonunda yer alan su molekülüdür.

4) Hidroksil Suyu (Bünye Suyu): Yapıdaki oktahedral tabakanın ortasında magnezyum koordinasyonunda yer alan hidroksil gruplarının bozunması sonucu oluşan su molekülleridir.

Sepiyolitin yapısında bulunan zeolitik ve adsorplanmış su molekülleri ön ısıtma ile kaybolur. Yüksek sıcaklıklarda ısıtma sonucu yapısal değişime bağlı olarak mikro gözenekler yıkılır [36]. Sepiyolite ısıl işlem uygulandığında, değişik termal davranışlar göstererek yapısal ve morfolojik olarak değişmelere uğramaktadırlar.20-2000 ^{o}C'de higroskobik ve zeolitik su kaybı, 200-4000 ^{o}C'de zayıf bağlı kristal su kaybı, 400-5500 ^{o}C'de kuvvetli bağlı su kaybı, 550-8750 ^{o}C'de faz dönüşümü veya dehidroksilasyon olmaktadır [37].

Kil minerallerinin iç yapıları ve kimyasal bileşimleri temel alınarak yapılan sınıflanmaya göre sepiyolit, kristalin killerin zincir yapılı olan grubuna aittir. Zincir yapısına ait minerallerin kristal yapılarında üç tür aktif soğurma merkezi bulunmaktadır [38].

1.Tetrahedral silika tabakasındaki oksijen atomları. Bu mineralin tetrahedral tabakasındaki düşük izomorf değişim derecelerinden dolayı oksijen atomları zayıf elektron taşıyıcısıdır ve bunların adsorbe türlerde etkileşimi de zayıf olacaktır.

2. Yapıdaki zincirlerin kenarlarında magnezyum iyonlarıyla koordine olmuş su molekülleri (her Mg^{2+} iyonu için iki H_2O molekülü). Bunlar, adsorplanan türlerle hidrojen bağı oluşturabilir.

3. Lif ekseni boyunca uzanan Si-OH gruplarıdır. Bunlar tetrahedral tabakanın dışyüzeylerindeki Si-O-Si bağlarının kırılması sonucu oluşurlar. Söz konusu kırılmadan doğan artı ve eksi yük, bir proton veya bir hidroksil molekülü ile bağlanarak yükünü nötralleştirir. Bu gruplar, lif ekseni boyunca 5Å aralıklarla dizilim gösterir vebunların sıklığı kristalin doğal yapısıyla, liflerin boyutlarıyla ilişkilidir. Bu Si-OHgrupları, sepiyolitin dış yüzeyinde adsorplanan moleküllerle etkileşime girebilir ve belirli organik reaktiflerle kovalent bağ oluşturma yeteneğine sahiptir.

1.8.5. Sepiyolitin kullanım alanları

Sepiyolit, yüksek yüzey alanına, lifsi ve gözenekli bir yapıya sahiptir. Bunun yanı sıra yüksek yüzey alanı ve fizikokimyasal aktivite sergilemektedir. Bu özellikleri nedeniyle adsorban killer arasında en geniş kullanım alanına sahip kil mineralidir. Son yıllarda özellikle çevre ile ilgili birçok uygulamada sepiyolit kullanımında artış görülmektedir. Sepiyolit ilaç ve kauçuk sanayinde, tarım, hayvancılık ve besicilik sektöründe, endüstriyel atık suların arıtılmasında, atık baca gazlarının ve çevrenin temizlenmesi gibi pek çok farklı alanda kullanılmaktadır. Sepiyolitin kullanım alanları Tablo1.4'de verilmiştir.

Tablo 1.4.Sepiyolitin kullanım alanları.

Sportif Uygulamalar	• Hayvan altlığı (pet-litter) • Renk giderici madde • Tarım ve böcek ilaçları taşıyıcısı • İlaç sanayinde • Sigara filtrelerinde • Deterjan ve temizlik maddelerinde • Karbonsuz kopya kağıdı ve deodorant etkili kağıt yapımında
Katalitik Uygulamalar	Katalizör taşıyıcı olarak
Reolojik Uygulamalar	• Polyesterlerde • Boyalarda • Asfalt kaplamalarında • Gres kalınlaştırıcı • Kozmetiklerde • Plastisollerde • Tarımda • Toprak düzenleyici; Tohum kaplama maddesi • Gübre süspansiyonlarında • Besicilikte;Gelişimi hızlandırıcı • İlave katkıları taşıyıcı • Sondaj çamuru olarak • Kauçuk sanayinde
Diğer Uygulamalar	• Seramik üretiminde • Fren balatalarında asbest yerine • Lif takviyeli çimento üretiminde • Kaplanmış ark-kaynak elektronlarında

Tablo 1.5. Tabakalı Sepiyolitin (Sanayi Sepiyoliti) Fiziksel Özellikleri [39].

Yapı:	Lifsi, toprağımsı
Görünüm:	Kaygan
Renk:	Beyaz, krem, kahverengi, gri, pempe, açık sarı
Lif Boyutları Uzunluk: Genişlik: Kalınlık:	 100Å 3-5 **µ** 100-300 Å 50-100
Gözenek Boyutları Mikro gözenek çapı: Mezo gözenek yarıçapı:	 15 Å 15-45 Å
Yoğunluk:	2-2,5 g/cm^3
Sertlik (Mohs'a göre):	2-2,5
Kırılma İndeksi:	1,50
Kuruma Sıcaklığı:	40℃
Erime Sıcaklığı:	1400-1450℃

1.9. Polimer Kompozitler

Kompozit kavramı, malzemelerin yapısını ve özelliklerini değiştirmek için yapılan çalışmalardan gelmektedir. Bir kompozit malzeme özelliklerinin fark edilebilir bir gelişme sağlamak için iki veya daha fazla malzeme birleştirilmesi ile oluşturulur. Bir kompozitte, yüksek mukavemet, yüksek sertlik takviye elemanlarının büyük hacimli bir kesimi bir matris fazına gömülür. Kompozitlerin özellikleri, kurucu fazların özelliklerinin ve bunların bağıl miktarlarının yanı sıra dağılmış fazın geometrisinin (yani, takviye bileşenlerinin ve boyutunun şekli, bunların dağılımı ve yönelimi) bir fonksiyonudur. Matris materyalleri genellikle polimerler, seramikler veya metallerdir. Aynı zamanda reçineler olarak da adlandırılan polimer matrisleri, hafif, kolay işleme ve korozyon direnci gibi özelliklerinin çok yönlülüğünden dolayı yaygın olarak kullanılırlar.

1.9.1. Termosetler

Bir termoset polimerinde, moleküller üç boyutlu ağ yapısı oluşturan çapraz bağlarla kimyasal olarak bağlanırlar. Polimerizasyon reaksiyonu sırasında bu çapraz bağlar oluştuğunda, polimer ısı ve basınç uygulanarak yeniden eritilemez ve yeniden şekillendirilemez [40]. Termoset polimerler, polimer esaslı kompozit üretiminde en çok kullanılan matris malzemeleridir. Termosetler, polimerizasyon için başlangıç

materyalleri çok düşük viskoziteli düşük moleküler ve ağırlıklı sıvı kimyasallar olduğundan, lifler ve matrisler arasında iyi bir ıslaklık elde etmek mümkündür. Termosetler genellikle termoplastiklerden daha serttir ve yüksek sıcaklık performansı gösterirler, ancak daha uzun işlem süreleri gerektirirler.

1.9.2. Termoplastikler

Termoplastikler ısıyla yumuşatılabilir, ısıyla eritilebilir ve yeniden işlenebilirdir. Termoplastik bir polimerde, uzun zincir molekülleri arasında kimyasal bir bağ yoktur. Bu moleküller Van der Waals veya hidrojen bağları gibi zayıf moleküller arası bağlarla tutulur. Termoplastiklerin termosetlere göre en önemli avantajları, yüksek darbe dayanımı ve kırılma dayanımıdır ve bu da kompozit malzemeye mükemmel hasar toleransı özellikleri kazandırır [41].

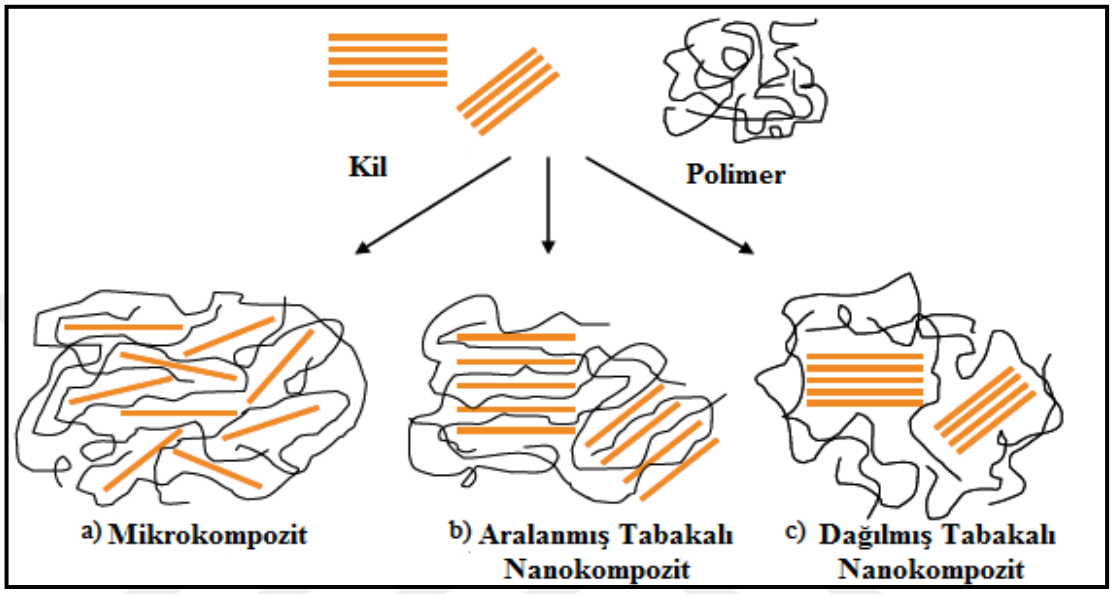
1.10. Nanokompozitler

Genellikle hacimce %2-3, kütlece %6'dan az nano-tanecik içerdiklerinden, nanokompozitler tek bir madde gibi davranırlar ve başka katkı maddeler ile de kolayca modifiye edilebilirler [42]. Nanoteknolojinin özü, benzersiz özelliklere sahip büyük materyaller yaratmak için moleküler düzeyde çalışabilme işlemidir. Bir nanokompozit, dağıtılmış parçacığın nanometre aralığında boyuta sahip olduğu bir kompozit olarak tanımlanır (10^{-9} m). Konvansiyonel kompozitler ve nanokompozitler arasındaki farklılık nanokompozitlerin birim hacim başına çok daha büyük bir arayüz alanına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Nanokompozitler, polimer matrisin sahip olduğu yapıya göre metalik, seramik ve polimerik nanokompozitler olmak üzere üç grupta incelenirler.

Nanokompozit malzemelere her geçen gün artan talebin sebepleri; iyi görünüme sahip olmaları, diğer malzemelerle uyumları, kolay imal edilebilirlikleri, yüksek üretim miktarları, düşük maliyetleri, kaliteleri, uzun kullanım süreleri, iyi performans göstermeleri, korozif olmayan ham malzeme temin kolaylıkları ve çok iyi fiziksel/kimyasal özellik göstermeleridir. Bu özellikler sayesinde ticari olarak üretilebilme potansiyeline sahip bir malzeme grubu olarak tanımlanmaktadır [43].

1.10.1. Nanokompozitlerin yapısı

Genel olarak, silikat tabakalarının, organik surfaktanların ve polimer matrisinin doğasına ve ayrıca hazırlama yöntemine bağlı olarak üç ana polimer-kil kompozit yapısı elde edilebilir (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Polimer/kil nanokompozitlerde, kil dağılımına bağlı olarak gözlenen mikro-yapı farklılıkları [44].

Kil-polimer nanokompozitlerinin hazırlanması sırasında en önemli faktör kilin polimer matris içerisinde homojen olarak dağıtılabilmesi ve polimer kil uyumunun sağlanabilmesidir [45]. Eğer polimerizasyon genişlemiş kil tabakaları arasında gerçekleşir ve kil tabakaları polimer matris içerisinde dağılırsa dağılmış (exfoliated) nanokompozit yapı oluşur. Kil tabakaları polimer matris içerisinde dağılmaz sadece tabakalar arası uzaklık artarsa elde edilen yapı tabakalı (intercalated) nanokompozittir [46]. Kil tabakaları arasına küçük bir miktar polimerin girmesi sonucunda kil tabakaları arasındaki mesafenin 2 veya 3 nm artması ile oluşan yapı aralanmış tabakalı nanokompozit yapıdır. Kil tabakaları arasındaki mesafe 8–10 nm ya da daha fazla olacak şekilde polimer matris içerisinde tamamen ve düzensiz olarak dağılması ile ise dağılmış tabakalı nanokompozit yapı meydana gelmektedir. Mikrokompozit yapı ise polimer ve kil arasındaki yüzey etkileşimlerinin en zayıf olduğu ve kil tabakalarının polimer matris içerisinde dağılımının en düşük oranda olduğu kompozit yapıdır. Kompozitin yapısı, tek bir kil tabakasının boyutlarıyla karşılaştırıldığında, çok daha büyük mikro ölçekli dolgu maddelerine yakın

boyutlarda kil agregatları içerdiğinden ve düşük oranlarda dolgu kullanımıyla (ağırlıkça % 3–5) birlikte polimer-dolgu ara yüzey etkileşimleri zayıf olduğundan, ürün kompozitin fiziksel özelliklerinde herhangi bir iyileşme sağlanamaz [47].

1.10.2. Polimer/Kil nanokompozitler

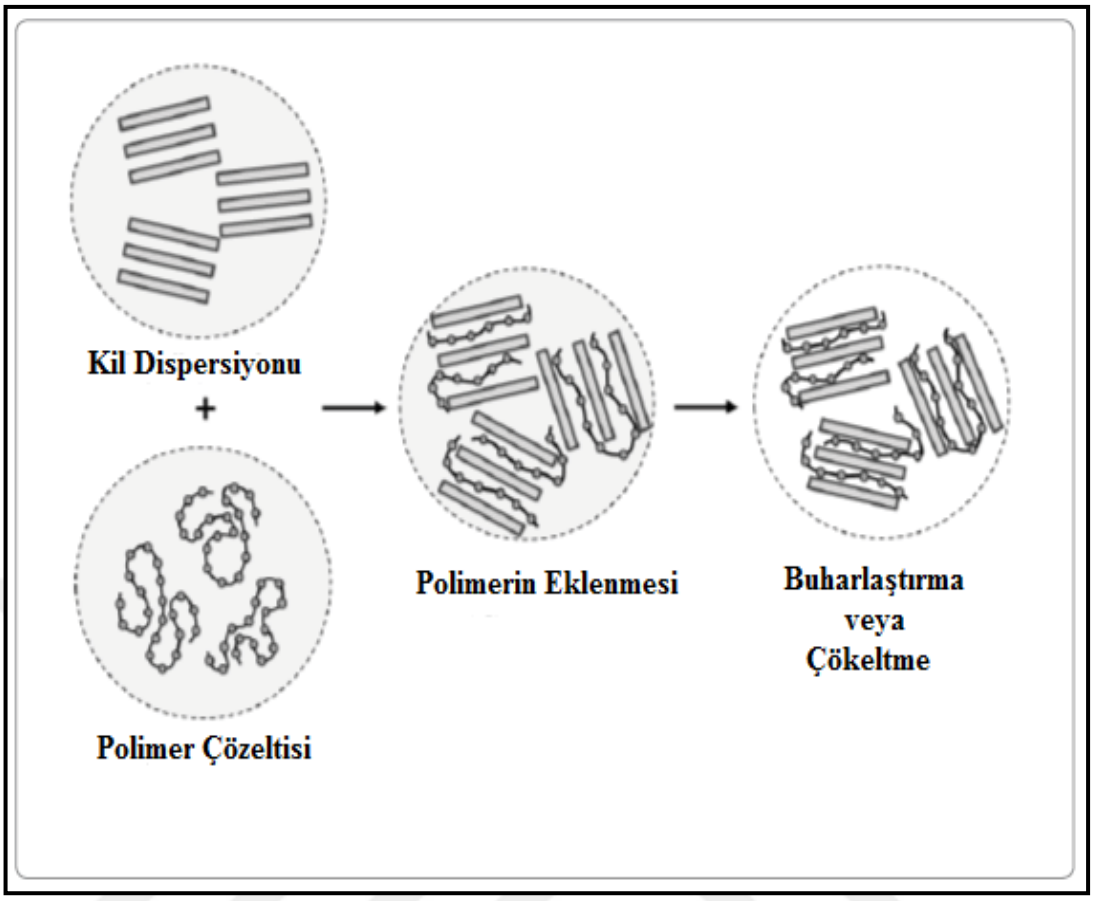
Dünyada ilk sentezlenen polimer nanokompozit, Toyota'nın Ar-Ge laboratuvarlarında sentezlenen Naylon-6/Montmorillonit kompozitidir. Bu sentezin sonucunda Naylon6'ya %4 oranında montmorilonit ilave edilmiş ve elde edilen polimer nanokompozitin mekaniksel ve termal özelliklerinde yüksek oranda iyileşme elde edilmiştir [48,49]. Toyota'nın araştırma ekibinin 1960'lı yıllarda yaptıkları bu çalışma bu alanda yapılacak olan daha sonraki çalışmalar için ilham kaynağı olmuştur.

İnorganik ya da organik katkıların termoplastik veya termoset matris içerisine dağıtılmasıyla üretilen polimer matrisli kompozitler, orijinal polimere göre daha yüksek camsı geçiş ve erime sıcaklıklarına, termal kararlılığa ve ateşe dayanım özelliklerine sahip olurlar [50]. Polimer matris içerisine yerleştirilen killer termal kararlılığı ve polimerin iletkenliğini arttırırlar. Ayrıca kil tanecikleri sahip olduğu elektrik yükleri sayesinde iletkenliği arttırabilmektedir.

1.11. Polimer/Kil Kompozitlerinin Üretim Yöntemleri

1.11.1. Çözeltide harmanlama yöntemi

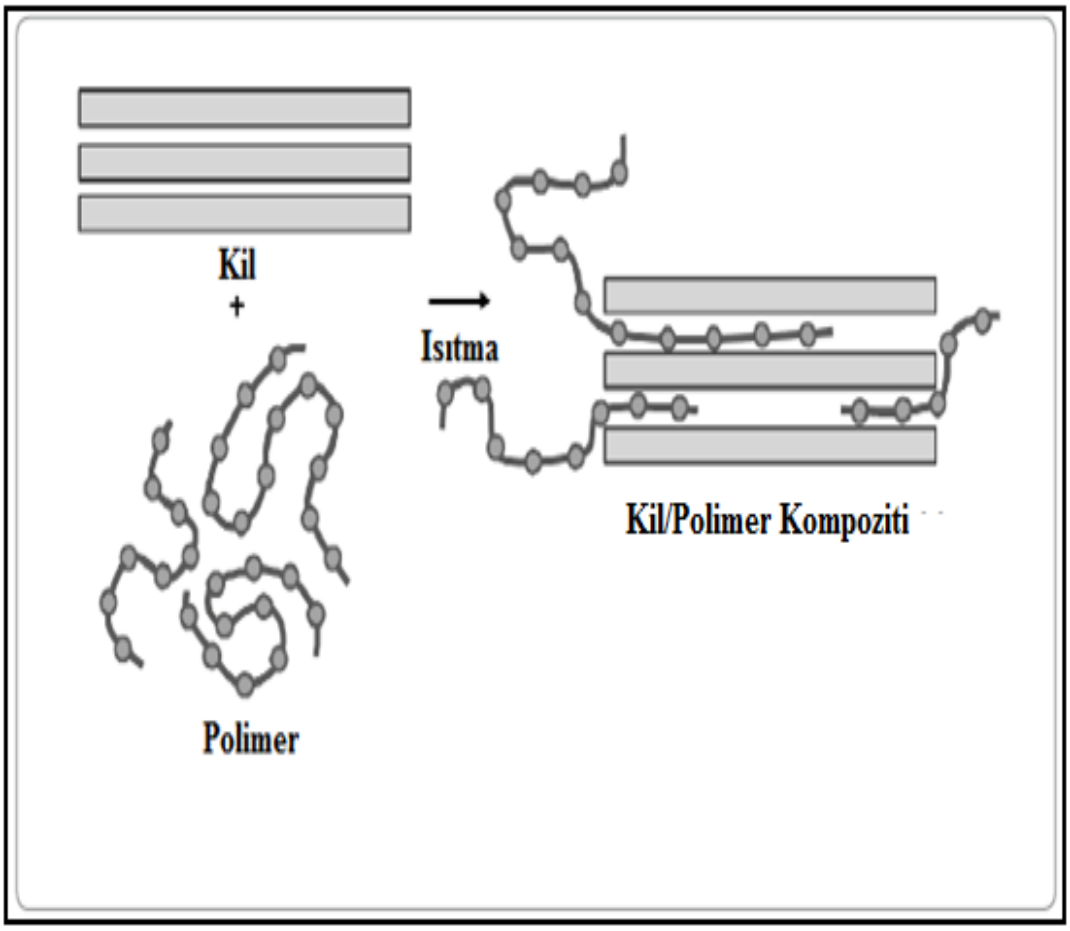
Bu yöntem, polimerin çözünür olmasını ve tabakalı silikatın uygun bir çözücü içinde şişmesini gerektirir. Tabakalı silikat, polimer çözeltisinde dağıtıldığında polimer zincirleri çözücüyü kil galerileri içinde araya sokmakta ve yer değiştirmektedir. Çözücü buharlaştırılması ile tabakalanmış yapı kalmaktadır, bu da polimer tabakalı silikat kompozitinin oluşumu ile sonuçlanmaktadır. Bu tekniğin en büyük dezavantajı çözücünün kullanılmasıdır. Bazı polimerler çözücü içinde kolayca çözünmez. Ayrıca, yüksek miktarda çözücünün kullanılması, yüksek maliyet, bertaraf ve çevresel etki sorunlarına yol açmaktadır. Bu işlem Şekil 1.6.'da gösterilmiştir.



Şekil 1.6. Çözeltide harmanlama yönteminin şematik gösterimi [51].

1.11.2. Eritilmiş polimere organokil ilavesi (Eriyik harmanlama)

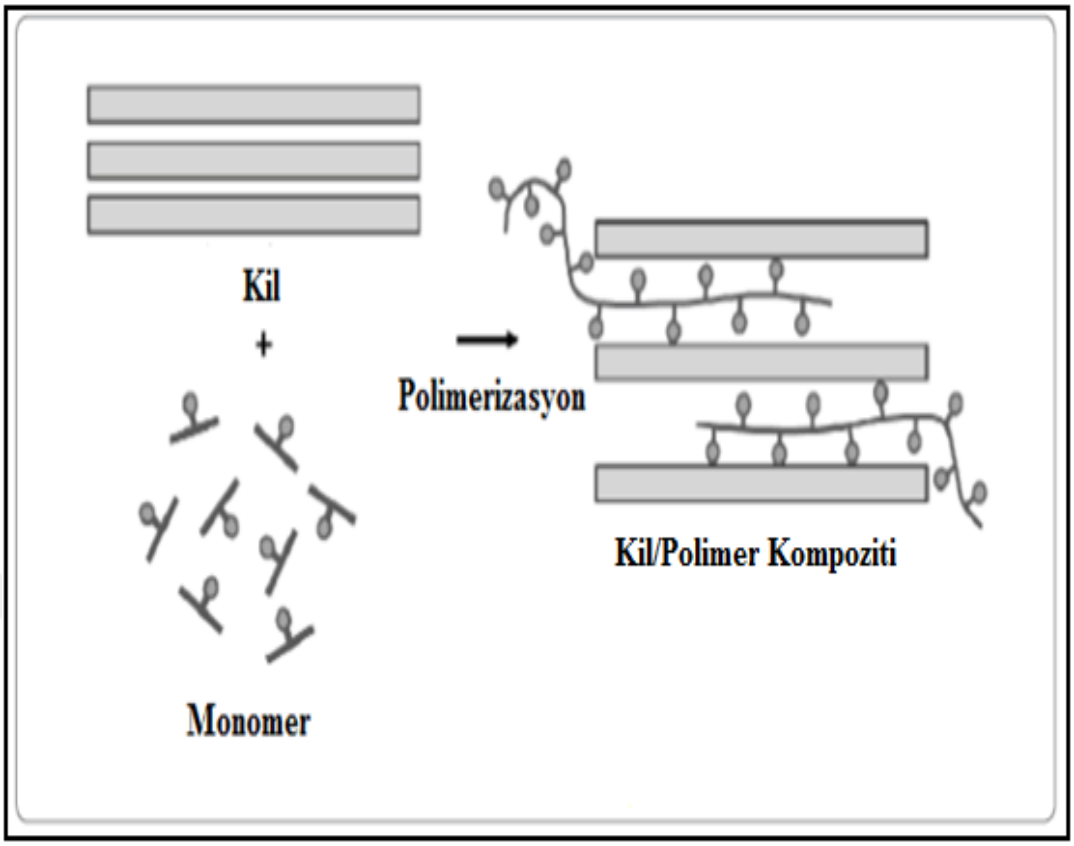
Çoğu teknolojik açıdan önemli polimer için, hem yerinde polimerizasyon hem de çözelti interkalasyonu kısıtlıdır, çünkü ya uygun bir monomer ya da uyumlu bir polimer-kil çözücü sistemi her zaman mevcut değildir. Ayrıca, bu çözücüler her zaman mevcut polimer işleme yöntemleri ile uyumlu değildir. Bu yöntemde, polimer ve tabakalı silikat karışımı, durgun veya makaslama durumunda, camsı geçişin veya polimerin erime sıcaklığının üzerinde ısıtılır. Eritilmiş polimerin nüfuz derecesine bağlı olarak, moleküler zincirler erimiş polimerden kil tabakalarına doğru, interkalasyon veya eksfoliasyon elde etmek için dağılırlar (Şekil 1.7.). Bununla birlikte, bu yöntem, sınırlı kil tabakalarına polimerin nispeten yavaş bir şekilde nüfuz etmesine neden olur.



Şekil 1.7. Eriyik halde harmanlama yönteminin şematik gösterimi.

1.11.3. Yerinde (In-situ) polimerizasyon yöntemi

Bu yöntem ilk olarak Toyota araştırma ekibi tarafından ε-kaprolaktam monomeri ile kilden naylon-6 kompoziti üretilirken kullanılmıştır. Bu üretim tekniği termoset polimer matris kullanılarak kil katkılı kompozit üretiminde en etkin yöntem olarak bilinmektedir [50]. Bu yöntemde, tabakalı killer sıvı monomer veya bir monomer çözeltisi içinde karıştırılır ve şişirilir. Monomerler, kil yapraklarının ara tabakasında absorbe edilebilir ve daha sonra polimerizasyon gerçekleştirilir. Sonuç olarak, monomerlerin reaksiyona girmesi ve polimer zincirleri büyüdüğü zaman, yapraklar arasındaki ara tabakayı arttırırlar. Bu işlem, düşük veya çözünür olmayan polimer için uygundur. Monomerler, küçük molekül boyutlarına bağlı olarak kil tabakalarına kolayca nüfuz ederler. Daha sonra, polimerizasyon, şişirme adımından önce galerilerin içinde sabitlenmiş bir katalizör nedeniyle gerçekleşir (Şekil 1.8).



Şekil 1.8. Yerinde (In-situ) Polimerizasyon yönteminin şematik gösterimi.

1.12. Poli(vinilimidazol) (PVI)

Flokulant ajan olarak etki eden polielektrolitler, genellikle kolloidal parçacıkların dağılmalarını dengelemek için kullanılırlar. Polielektrolit adsorpsiyonu endüstriyel işlevselliği dolayısıyla son yıllarda araştırılan bir konudur. Suyun arıtılması, kataforatik tortular için pozitif yük veya ıslanma gibi spesifik yüzey özelliklerinin arttırılması, elektrot proseslerinin aktivasyonu ve iyon değişim materyallerinin incelenmesi, kil yüzeyleri üzerine polimer adsorpsiyonunun anlaşılması bakımından endüstriyel uygulamalar için önem teşkil etmektedir. PVI aşağıdaki özellikleri nedeniyle polimer-kil ara yüzeylerinin özellikleri ve yapı karakterizasyonu gibi çalışmalar için kullanılmaktadır [52].

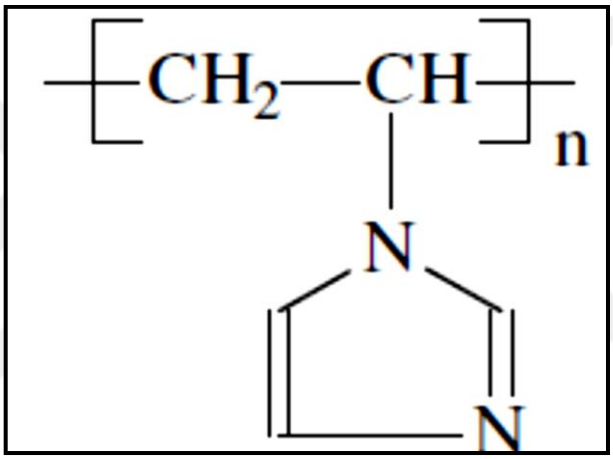
1. Sentez ve saflaştırma işlemi kolaydır.

2. Belirli bir molekül ağırlığı vardır.

3. Kontrollü kuarternizasyonişlemi pH'dan bağımsız olarak sürekli bir pozitif yük yoğunluğu oluşturabilir.

4. İmidazol grupları Kobalt (II) ve Bakır (II) gibi metalik iyonlarla kompleksoluşturabilir.

PVI, zayıf bazik bir polielektrolittir. Antimikrobiyal aktiviteye sahip olmaları ve biyobozunurluğu geliştirdikleri için imidazol halkası veya türevlerini içeren polimerler biyomateryal olarak kullanılmaktadırlar. PVI önemli özellikleri olan hidrofilik polimerdir ve polimerik boya, katalizör, iyon değiştirme reçinesi, biyolojik aktif makro molekül yapımında, ilaç taşıma sisteminde kullanılmaktadır. PVI'nın teknik karakteristiği ve biyolojik aktifliği asit-baz özelliğinden kaynaklanmaktadır PVI'nın kimyasal yapısı Şekil 1.9.'da görülmektedir [53].



Şekil 1.9. PVI'nın kimyasal yapısı.

1.13. Literatür Özeti

Literatürde farklı polimer matrisler kullanılarak sentezlenmiş sepiyolit-polimer kompozitlerinin bulunmasına rağmen, bu kompozitler kullanılarak atık sulardan kirletici maddelerin giderimi için yapılmış az sayıda çalışma mevcut olmakla beraber bu çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

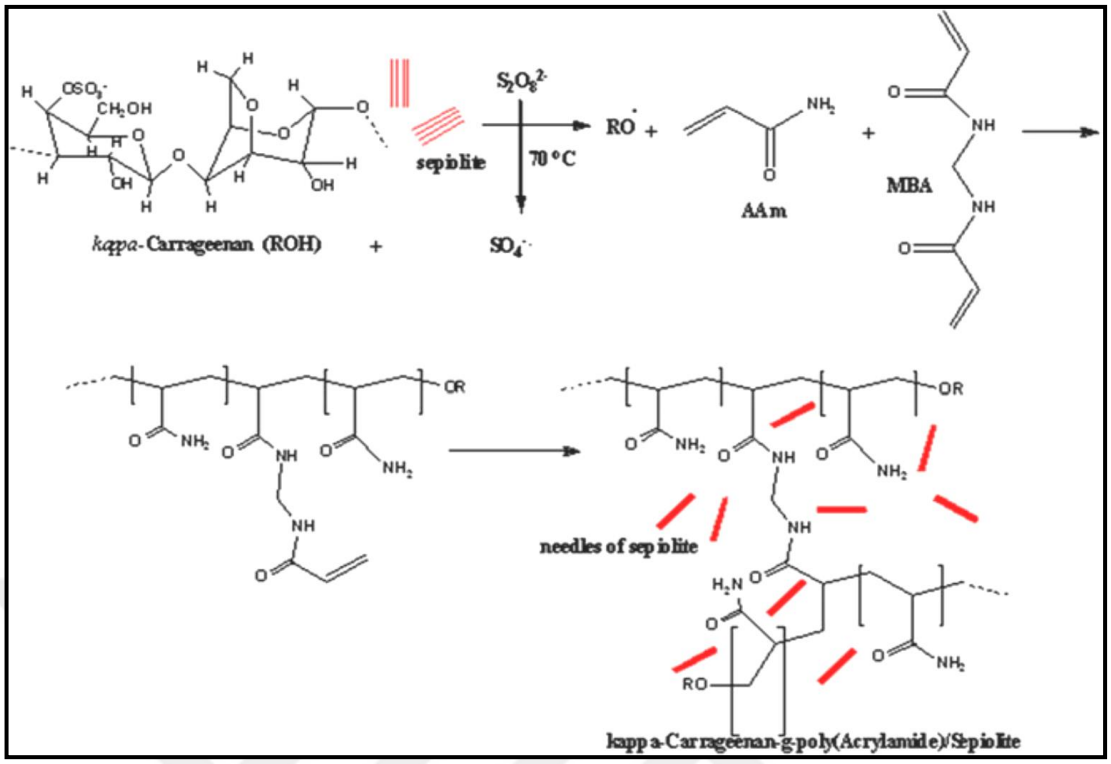
Ahmad ve arkadaşları atık sulardan Brilliant Yellow boyasının giderimi için karbonlanmış yeşil çayı adsoban olarak kullanmışlardır. Adsorpsiyon deneyleri süresince maksimum adsorpsiyonun pH 9,5 değerinde olduğu, 30, 40 ve 60 °C sıcaklıklarda yapılan çalışmalar sonucunda adsorpsiyonun artan sıcaklıkla azaldığı ortaya konulmuştur. Adsorpsiyonun düşük sıcaklıkta elverişli olduğu ve dolayısıyla ekzotermik bir işlem olduğu bulunmuştur [54].

Fasfous, I, ve Farha, N, yaptıkları çalışmada düşük maliyetli adsorban olarak kahve kabuğu kullanarak Cibacron Brilliant Yellow 3G-P boyasının sulu çözeltilerden adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Elde edilen sonuçlar çözelti pH'sının artmasıyla boyar madde adsorpsiyonun azaldığını ve dolayısıyla aşırı asidik koşullar altında (pH2) anyonik boyanın adsorpsiyonunun arttığını gözlemişlerdir. Hesaplanan adsorpsiyon termodinamik parametreleri (ΔG°, ΔH° ve ΔS°), kahve kabukları üzerine CBY boya adsorpsiyonunun kendiliğinden ve endotermik bir işlem olduğunu göstermiştir [55].

Ganigar ve arkadaşları polydiallyl dimethylammonium chloride ve poly-4-vinylpyridine-co-styrene'in sepiyolit ve montmorillonit üzerine adsorpsiyonu ile fiziksel yöntemle hazırlanmış kompozitler elde etmişler ve bu kompozitleri sulu çözeltilerden trinitrophenol ve trichlorophenol giderimi için kullanmışlardır. Hazırlanan kompozitlerin trinitrophenol'e olan ilgilerinin trichlorophenol'den daha büyük olduğu gözlenmiştir [56].

Olad ve Azhar çevre dostu biyopolimer/kil sentezi ile hazırladıkları nanokompozitin karakterizasyonunu ve reaktif boya giderimi içinçeşitli adsorbanlar (bozulmamış nişasta, montmorillonit, St-MMT ve St-MMT/PANI nanokompozitler) tarafından adsorpsiyonunu araştırmışlardır. St-MMT/PANI nanokompoziti ve boya çözeltisi arasındaki temas süresinin boya moleküllerinin ayrılma etkinliği üzerine etkisi incelenmiştir. Sonuçlar adsorpsiyon kapasitesinin 90 saniye içinde arttığını ve 200 saniyeye kadar sabit kaldığını göstermiştir .Boyanın pH 2'de maksimum şekilde adsorplandığı bulunmuştur [57].

Mahdavinia ve arkadaşları, sepiyolit ile birlikte kappa-carrageenan biyopolimeri üzerine acrylamide'in aşılanması ile nanokompozit hidrojeller sentezlemişlerdir (Şekil 1.10.). Sentezledikleri bu hidrojelleri crystal violet organik boyasının sulu çözeltilerden giderimi için kullanmışlardır. Hidrojel içerinde sepiyolitin varlığının boya giderim hızı ve adsorpsiyon kapasitesini arttırdığını belirlemişlerdir [58].



Şekil 1.10. Kappa-Carrageenan içeren nanokompozit hidrojelin basit şematik gösterimi.

Yapılan literatür araştırmasına göre, sepiyolit/polimer kompozitlerinin adsorban olarak kullanıldığı ve sulu çözeltilerden organik boyaların giderimini konu alan çok az sayıda çalışma belirlenebilmiştir. Gerçekleştirilen bu çalışmada, sepiyolit ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş sepiyolit örneklerinin kullanılması ile hazırlanan poli(vinilimidazol) kompozitleri çapraz bağlayıcı varlığında in-situ polimerizasyonu ile sentezlenmiş, yapısal, termal ve morfolojik karakterizasyonları çeşitli analiz yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiş ve sulu çözeltilerden Brilliant Yellow organik boyasının giderimi için adsorpsiyon kapasitelerinin birbirleriyle ve organik boya için literatürde çalışılan diğer adsorbanlarla karşılaştırılması sağlanmıştır.

2. MALZEME VE YÖNTEM/ARAŞTIRMA TEKNİKLERİ

2.1. Çalışmada Kullanılan Makine/Teçhizatlar

- NÜVE EV 018 model vakum etüvü
- IKA CMAG HS7 model manyetik karıştırıcı
- DLAB MS – H – S10 model ısıtmalı manyetik karıştırıcı
- Shimadzu UV-2450 model UV-Vis spektrofotometre
- Hanna pH 211Microprocessor model pH metre

2.2. Sepiyolitin Temini, Saflaştırılması ve Kimyasal Bileşiminin Belirlenmesi

Çalışmada kullanılan Sepiyolit örnekleri (Aktaş, Lületaşı) Eskişehir'den temin edildi. Sepiyolitin saflaştırılması için 10 g/L olacak şekilde süspansiyonlar hazırlandı ve 24 saat boyunca mekanik karıştırıcı ile karıştırıldı. Sürenin sonunda filtre kağıdı kullanılarak süspansiyon süzüldü ve katı kısım ayrıldı. Elde edilen katı kısım birkaç kez yıkandıktan sonra kurutuldu ve 75 μm boyutlu bir elek kullanılarak elendi. Sepiyolit örnekleri daha sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere vakumlu desikatörde saklandı.

2.3. Farklı Sıcaklıklarda Kalsine Edilmiş Sepiyolit Örneklerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonları

Sepiyolit örnekleri, kül fırını kullanılarak 105, 200, 300, 500, 700 ve 900 ^{o}C sıcaklıklarda 3 saat süresince kalsine edildi ve kalsine edilen örnekler karakterizasyon işlemleri ve daha sonra kompozit sentezinde kullanılmak üzere vakumlu desikatörde saklandı. Hazırlanan örneklerin FTIR ve XRD analizleri ile yapısal, SEM analizleri ile morfolojik ve TGA/DTA analizleri ile termal özellikleri belirlendi. Ayrıca BET yüzey alanı ölçümleri ile elde edilen kalsine sepiyolit örneklerinin yüzey alanlarının kalsinasyon işleminden nasıl etkilendiği de araştırıldı.

FTIR deneyleri Bruker Tensor 27 spektrofotometresi kullanılarak 4000–400 cm^{-1} aralığında, 2 cm^{-1} çözünürlükle, 30 kez taranarak ve Diamond ATR ile kaydedildi. XRD deneyleri 1°/dak. tarama hızında ve 40 kV, 30 mA'de yaratılan bakır K alfa (CuKα) ışımalı bir Rigaku Ultima IV X-ray Difraktometre kullanılarak gerçekleştirildi. Sentezlenen kompozitlerin morfolojik özellikleri 10 kV'lık bir doğru akım voltajında çalışan SEM-EDX (JOEL 50 A) mikroskop ile belirlendi. Sepiyolit ve sentezlenen kompozitlerin yüzey çatlakları deneyden önce altın ile kaplandı. Malzemelerin termal davranışları oda sıcaklığı ve 400 °C sıcaklık aralığında, 10 °C dak^{-1} akış hızı ile ölçüm alan bir TGA/DTA (Mettler Toledo TG/DTA 851) cihazı kullanılarak yapıldı.

2.4. Çapraz Bağlı Poly(vinylimidazole) Sentezi

0,16 g Azobisisobutyronitrile (AIBN) 10 mL 1-vinylimidazole içerisinde çözülerek üzerine 10 mL deiyonize su ilave edildi. Bu sulu çözeltiye 0,2 g N,N'-methylenebisacrylamide eklenerek azot atmosferi altında 200 dakika 65 °C'de su banyosunda bekletildi. Sentez işleminden sonra oluşan ürün aşırı miktarda deiyonize su ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutularak desikatörde saklandı.

2.5. In-situ Polimerizasyon Yöntemi ile Sepiyolit/PVI ve Kalsine Sepiyolit/PVI Kompozitlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonları

Çalışmada, sepiyolit/PVI ve kalsine sepiyolit/PVI kompozitleri in-situ polimerizasyon tekniği ile hazırlandı. Azobisisobutyronitrile (AIBN) sentezde kullanılmadan önce metanolde kristallendirilerek safsızlıklarından arındırıldı. 10 mL 1-vinylimidazole, 10 mL deiyonize su, 0,16 g AIBN ve hesaplanan miktar sepiyolit ve kalsine sepiyolit örnekleri bir cam balona alınarak sepiyolitin dağıtılması için ultrasonik banyoda 3 saat karıştırıldı. Yeterli karışma sağlandıktan sonra ortama 0,2 g N,N'-methylenebisacrylamide ilave edilerek karışım 200 dakika boyunca azot atmosferi altında 65 °C'de su banyosunda tutuldu. Sentezlenen kompozitler aşırı miktarda deiyonize su ile birkaç defa yıkandı ve vakumda kurutularak toz haline getirildi.

2.6. Çapraz Bağlı PVI ve Kompozit Örneklerinin Sulu Çözeltilerden Brilliant Yellow Boyar Maddesinin Giderimi için Adsorban Olarak Kullanılması

Temas süresi, sıcaklık, pH, adsorban miktarı ve çözeltilerin başlangıç derişimleri gibi parametreler için optimizasyon işlemleri yapıldı ve optimum şartlar belirlendi. Adsorpsiyon işlemi sonucu, örnekler 4500 rpm'de 15 dakika boyunca santrifüj edilerek çözeltide kalan organik boyanın miktarı UV-vis spektrofotometresi kullanılarak 400 nm'de spektrofotometrik olarak belirlendi.

Çözelti pH değerleri 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH kullanılarak; 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ve 11 olacak şekilde ayarlandı. 25, 35 ve 45 ^{o}C sıcaklıklarda çalışılarak elde edilen denge adsorpsiyon değerleri adsorpsiyon işlemi için Gibbs serbest enerjisi, entalpi ve entropi gibi termodinamik parametrelerin ve adsorpsiyon izotermlerinin değerlendirilmesi için kullanıldı. Adsorpsiyon işleminin zamana olan bağlılığından elde edilen veriler kullanılarak adsorpsiyon işlemi için kinetik veriler belirlendi.

Adsorpsiyon işlemleri, sepiyolit, sepiyolit/PVI ve kalsine sepiyolit/PVI kompozitleri ve çapraz bağlı PVI için aynı şartlar için gerçekleştirildi ve adsorbanların organik boyayı sulu çözeltilerden giderim kapasiteleri karşılaştırıldı.

2.7. Şişme Deneyleri

Sentezlenen kil/polimer kompozitlerinin şişme kapasitelerinin belirlenebilmesi için kapaklı 50 mL'lik vida kapaklı plastik tüp içine başlangıçta kuru olan kompozit örneği (1,0000 g) hassas terazi ile tartılarak konuldu. Üzerine 40 mL deiyonize su ilave edildi. Örnek; 25 ^{o}C'de 24 ve 48 saat süresince izotermal su banyosunda bekletildi. Örnek sudan çıkarılıp, mavi bant filtre kâğıdı yardımıyla süzüldü ve tartıldı. Kuru ve ıslak hidrojellerin ağırlıkları kaydedilerek sudaki şişme kapasiteleri hesaplandı.

2.8. Tekrar Kullanılabilirlik Deneyleri

Brilliant Yellow boyasını adsorplamış 50 mg'lık PVI, Sep/PVI ve kalsine Sep/PVI kompozitleri 0,1 M 50 mL HCl çözeltisi içerisine konularak 24 saat boyunca çalkalandı. Bu sürenin sonunda örnekler mavi bant filtre kağıdı ile süzüldü ve kurutuldu. HCl çözeltisine geçen boya miktarı UV-vis spektrofotometresi

kullanılarak tespit edildi. Boya desorpsiyonu sonucu temizlenen örnekler 35 mg/L boyar madde başlangıç derişimi, 25 ^{o}C sıcaklık ve 4 saat temas süresi şartlarında adsorpsiyon için tekrar kullanılmıştır. Bu işlem 5 kez tekrarlanmıştır.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1. Sepiyolit ve Kalsine Sepiyolit Örneklerinin BET Yüzey Alanları ve TGA Analizleri

Kalsinasyon işleminden önce çalışmada kullanılan sepiyolitin kimyasal bileşimi XRF analizi ile ODTÜ Merkez Laboratuvarında belirlendi ve Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1.Sepiyolitin Kimyasal Bileşimi.

Bileşenler	Yüzde Miktarı
SiO_2	66,5
MgO	31,5
CaO	1,23
NiO	0,407
Al_2O_3	0,124
Fe_2O_3	0,113
Cl	0,0489
SO_3	0,0487
K_2O	0,0253
Cr_2O_3	0,0112
CuO	0,0037

Çalışmada kullanılan sepiyolit örnekleri, kül fırını kullanılarak 105, 200, 300, 500, 700 ve 900 ^oC sıcaklıklarda 3 saat süresince kalsine edildi. Sepiyolit ve kalsine edilmiş sepiyolit örneklerinin adlandırılması için kullanılan kısaltmalar Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2. Kalsine edilmiş sepiyolit örneklerinin adlandırılması için kullanılan kısaltmalar.

Örnek Adı	Kullanılan Sembol
Sepiyolit	Sep
Sepiyolit (105^0C'de kalsine edilmiş)	Sep105
Sepiyolit (200^0C'de kalsine edilmiş)	Sep200
Sepiyolit (300^0C'de kalsine edilmiş)	Sep300
Sepiyolit (500^0C'de kalsine edilmiş)	Sep500
Sepiyolit (700^0C'de kalsine edilmiş)	Sep700
Sepiyolit (900^0C'de kalsine edilmiş)	Sep900
Çapraz bağlı Poly(vinylimidazole)	PVI

3.2. Sepiyolit ve Kalsine Sepiyolit Örneklerinin Karakterizasyonu

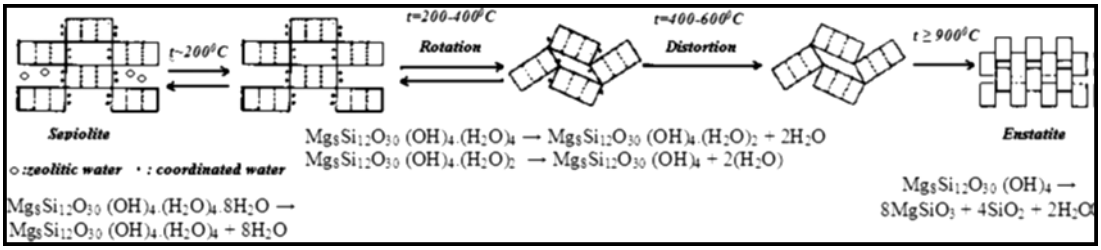
3.2.1. Sepiyolit ve kalsine sepiyolit örneklerinin BET analizleri

Sepiyolit ve kalsine sepiyolit örneklerinin ODTÜ Merkez Laboratuvarında gerçekleştirilen BET analizleri sonucu belirlenen spesifik yüzey alanları Tablo 3.3.'de verilmiştir.

Tablo 3.3. Sepiyolit ve kalsine sepiyolit örneklerinin farklı kalsinasyon sıcaklıkları için spesifik yüzey alanları.

Örnek Adı	S_{BET} (m^2/g)
Sep	336,6
Sep105	339,0
Sep200	357,1
Sep300	323,1
Sep500	313,3
Sep700	293,3
Sep900	78,85

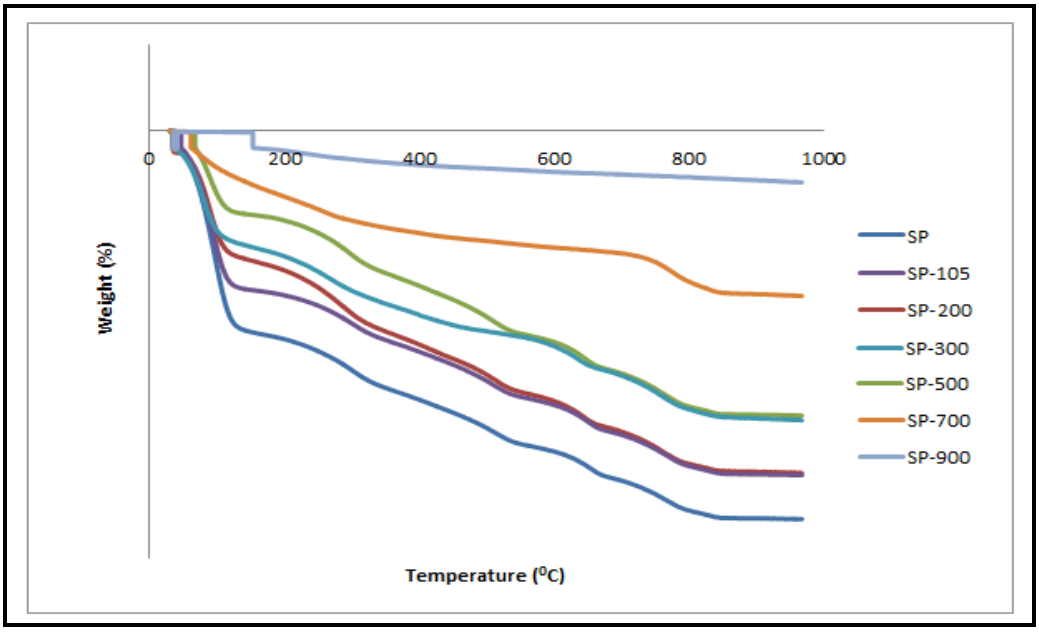
Çizelge 3.3.'den görüldüğü gibi 200 ^oC kalsinasyon sıcaklığına kadar sepiyolit örneklerinin spesifik yüzey alanları artarken bu sıcaklıktan sonra sıcaklığın artmasıyla spesifik yüzey alanlarında azalma gözlenmiştir. Sepiyolit magnezyuma koordine, yapısal 4 su molekülüne sahiptir [59]. Sıcaklığın artmasıyla birlikte bu su moleküllerinin kaybı sepiyolitin spesifik yüzey alanını etkileyecektir. 500 ^oC'ye kadar magnezyuma koordine su moleküllerinin kaybı gerçekleşir ve daha yüksek sıcaklıklarda işleme devam edilirse sepiyolitin yapısı katlanır. Yapının katlanması kanalların daha darlaşması ve yapıda bulunan yarıkların sinterleşmesini sağlayacağından yüzey alanını azaltacaktır. Bu durumda sıcaklık daha fazla arttırıldığında yapıda dehidrosilasyon meydana gelecek ve klinoenstatit oluşumuna götürecektir. 200 ^oC'den sonra sıcaklık artışıyla birlikte sepiyolitin spesifik yüzey alanındaki azalmanın nedeni örneğin ısıtılması ile yapının katlanması ve mikrogözeneklerden pek çoğunun ortadan kalkmasıdır [60]. Kalsinasyon işlemi süresince sepiyolitin kristal yapısında meydana gelen değişiklikler Şekil 3.1.'de özetlenmiştir.



Şekil 3.1. Sepiyolitin ısı aktivasyonu sırasında meydana gelen reaksiyonlar.

3.2.2. Sepiyolit ve kalsine sepiyolit örneklerinin TGA analizleri

Sepiyolit ve kalsine sepiyolit örneklerinin TGA eğrileri Şekil 3.2.'de verilmiştir. Şekil 3.2.'den görülebileceği gibi 100 °C civarında ilk ve önemli ağırlık kaybı Sep, Sep105, Sep200, Sep300 ve Sep500 için gerçekleşmektedir. Bu ilk kayıp yapıdan zeolitik suyun kaybı ile ilişkilendirilebilir. Daha sonra 300–600 °C arasında (dört adet koordine su molekülünün iki tanesi 300 °C civarında, diğer ikisi ise 500 °C civarında olmak üzere) dört adet koordine suyun kaybı görülmektedir. Son olarak yapı suyu veya hidroksil grupları 750 °C civarında ağırlık kaybına sebep olmaktadır. Bu veriler farklı yazarlar tarafından literatürde rapor edilen diğer çalışmalarda yer alan verilerle uyum göstermektedir [59-61]. Kalsine sepiyolit örneklerinde toplam ağırlık kayıplarının daha küçük olduğu Şekil 3.2.'den görülebilmektedir. Bunun sebebi ise, kalsinasyon işlemi sırasında özellikle adsorbe edilmiş suyun yapıdan uzaklaşmasıdır.

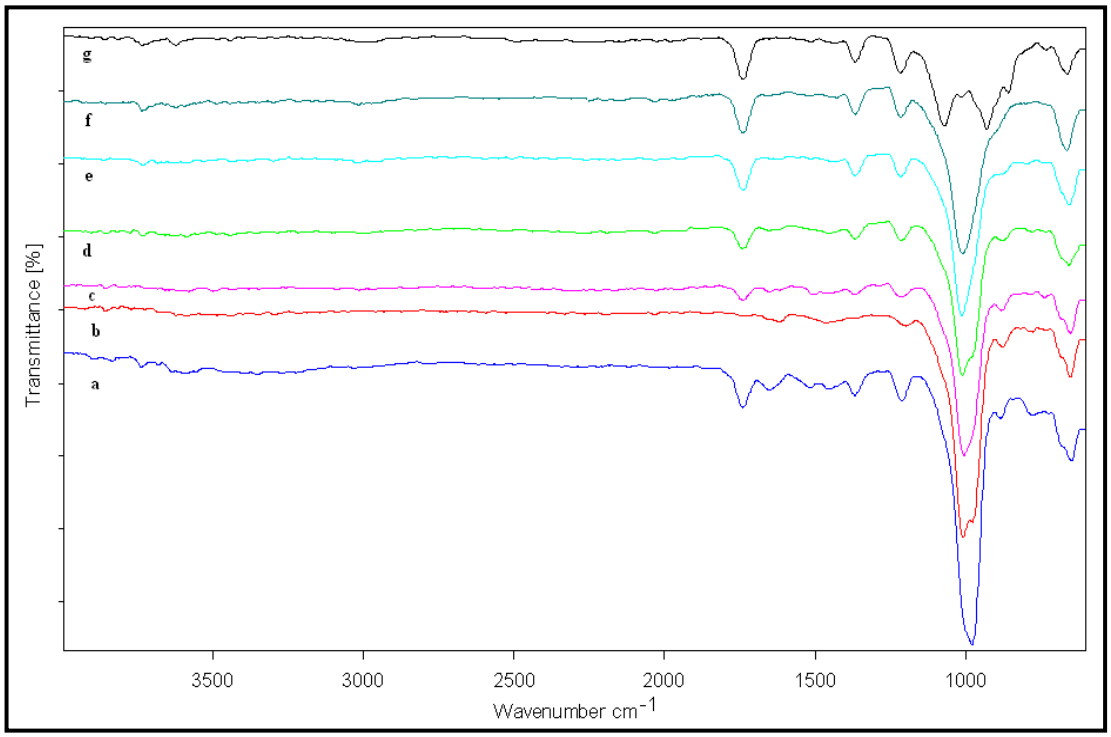


Şekil 3.2. Ham ve kalsine edilmiş sepiyolit örneklerinin TG eğrileri.

Tüm bu değerlendirmeler ışığında kalsinasyon işlemi ile dehidrasyon sonucu aktif adsorpsiyon noktalarının sayısının arttığı, kanalların açığa çıktığı ve böylece belli bir sıcaklığa kadar spesifik yüzey alanının arttığı belirlenmiştir. Fakat daha yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon işlemine devam edildiğinde sepiyolitin kristal ve gözenekli yapısının bozulduğu ve buna bağlı olarak spesifik yüzey alanlarında azalmanın meydana geldiği görülmüştür.

3.2.3. Sepiyolit ve kalsine sepiyolit örneklerinin FTIR analizleri

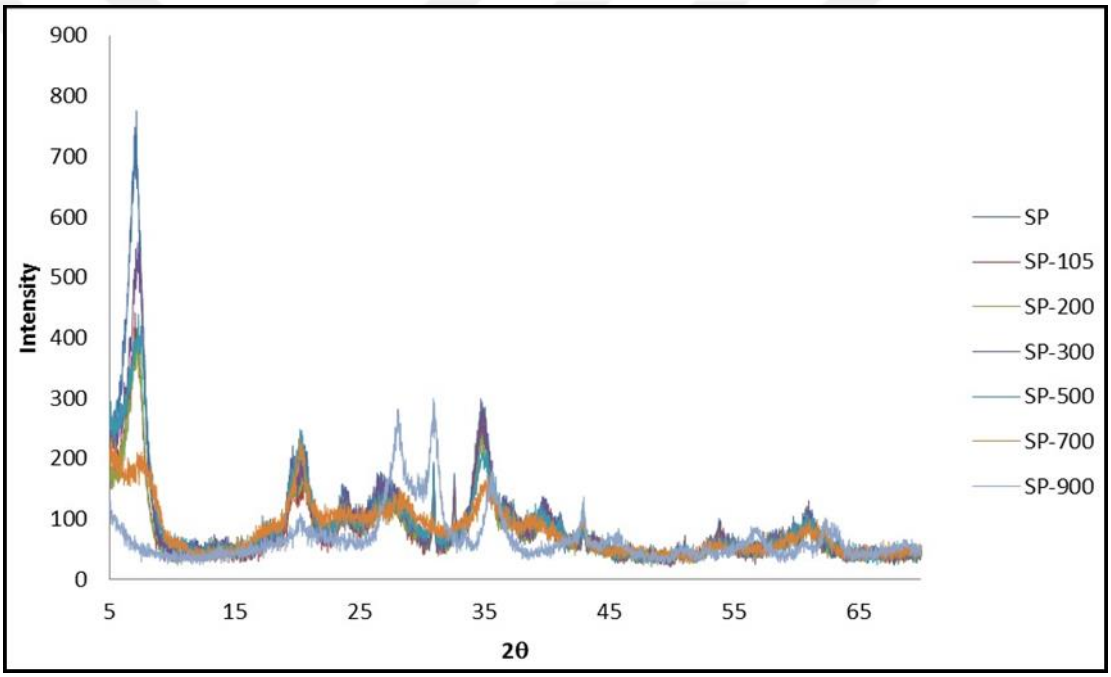
Sepiyolit ve kalsine sepiyolit örneklerinin FTIR spektrumları Şekil 3.3.'de verilmiştir. Ham sepiyolit için 1648 cm^{-1}'de görülen bant zeolitik suyun eğilmesinden, 883 cm^{-1}'deki bant tetrahedral tabakadaki Si-O-Si gerilme titreşiminden, 976 cm^{-1}'deki bant Si-O bağlarından ve 653 ve 690 cm^{-1}'deki bantlar ise Mg-OH bağ titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [60, 61]. Bu bantların kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla bir miktar zayıfladığı ve çok yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında bazılarının kaybolduğu Şekil 3.3'den görülmektedir. 700-1200 cm^{-1} arasında görülen yeni pikler (Şekil 3.3.) sepiyolitin Şekil 3.1.'deki şemada görüldüğü gibi klinoenstatit oluşumu için faz dönüşümü geçirdiğini doğrulamaktadır.



Şekil 3.3. a) Sep b) Sep105 c) Sep200 d) Sep300 d) Sep500 e) Sep700 ve f) Sep900 örneklerinin FTIR spektrumları.

3.2.4. Sepiyolit ve kalsine sepiyolit örneklerinin XRD analizleri

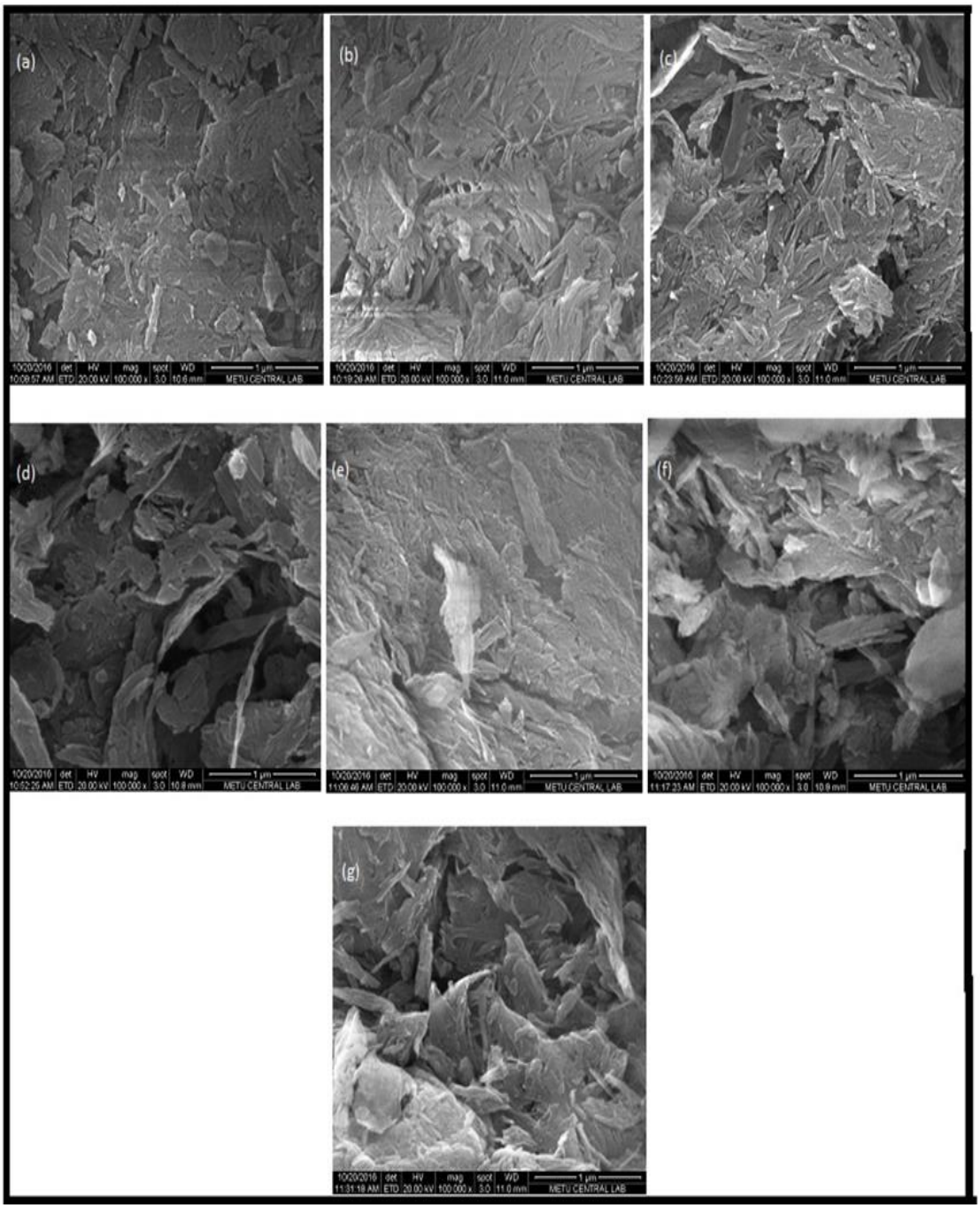
Sepiyolit ve kalsine sepiyolit örneklerinin XRD desenleri Şekil 3.4.'de verilmiştir. 2θ = 7,011°'deki pik (Şekil 3.4. Sep deseni) sepiyolitin karakteristik (110) kırınım pikidir. Kalsinasyon sıcaklığı 700 °C'ye kadar piklerin şiddeti bir miktar azalmıştır. Kalsinasyon sıcaklığı 700°C'de piklerin şiddetinin oldukça zayıfladığı ve 900 °C'de ise pek çok pikin kaybolduğu görülmektedir. Bunun nedeni ise yüksek sıcaklıklarda yapının katlanması ve gözeneklerin ortadan kalmasıyla sepiyolitin kristal yapısının bozulmasıdır. 900 °C kalsinasyon sıcaklığında 27,98 ve 31,06°'de gözlenen iki yeni pik bu sıcaklıkta faz dönüşümüyle oluşan klinoenstatit ile ilişkilidir [60, 61].



Şekil 3.4. Sepiyolit ve kalsine sepiyolit örneklerinin XRD desenleri.

3.2.5.Sepiyolit ve kalsine sepiyolit örneklerinin SEM analizleri

Sepiyolit ve kalsine sepiyolit örneklerinin SEM görüntüleri Şekil 3.5'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi sepiyolitin morfolojisi parçacıkların ve kısa çubukların paketlenmesi ile karakterize edilmiştir. 300 °C'de yapılan kalsinasyon işleminden sonra sepiyolitin lifli yapısı daha belirgin ve baskın hale gelmiştir. 500 ve 900 °C de gerçekleştirilen kalsinasyon işleminden sonra ise lifler biraz kalınlaşmış ve özellikle 900 °C'de kısmen bir araya gelerek toplanmıştır.

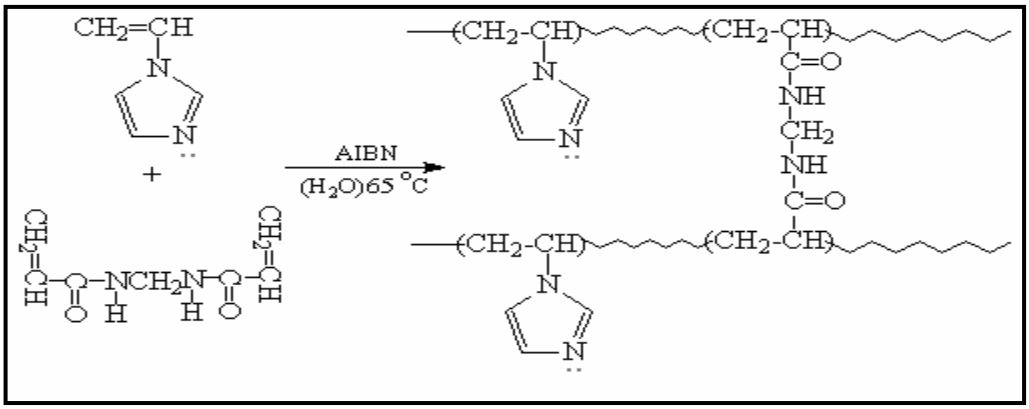


Şekil 3.5. a) Sep b) Sep105 c) Sep200 d) Sep300 e) Sep500 f) Sep700 ve g) Sep900 örneklerinin SEM görüntüleri.

3.3. Çapraz Bağlı Poli(vinilimidazol), Sepiyolit/Poli(vinilimidazol) ve Kalsine Sepiyolit/Poli(vinilimidazol) Kompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

3.3.1. Çapraz bağlı poli(vinilimidazol) sentezi

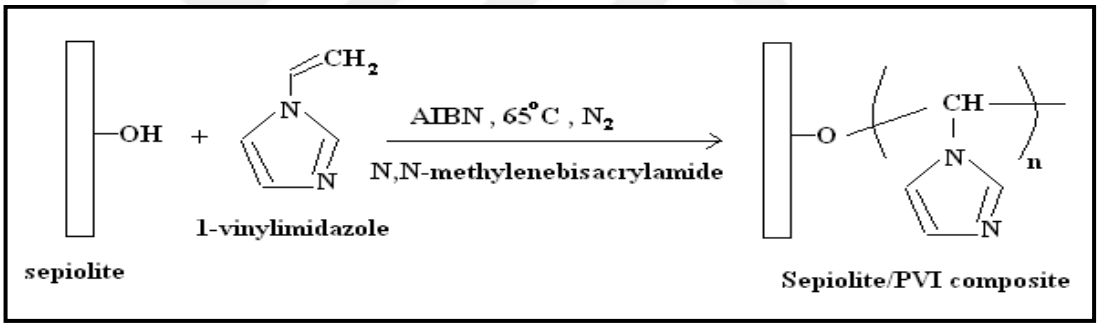
Çapraz bağlı Poli(vinilimidazol)'ün sentez işlemi için şematik gösterim Şekil 3.6.'da verilmiştir.



Şekil 3.6 Çapraz bağlı Poli(vinilimidazol)'ün sentezi [62].

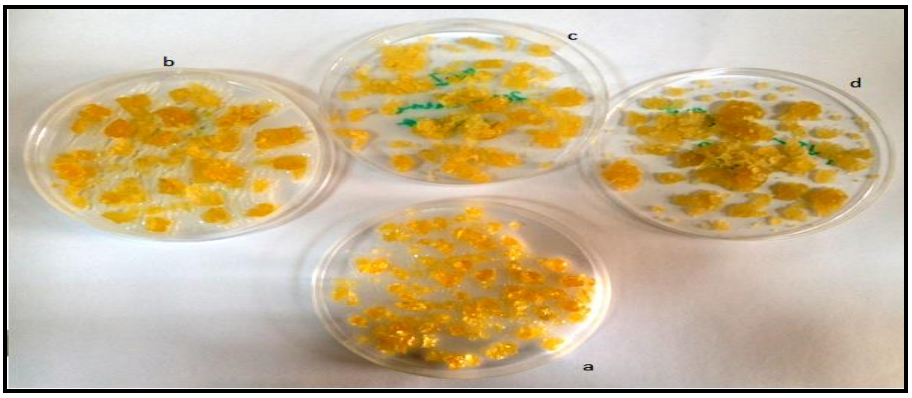
3.3.2. Sepiyolit/Poli(vinilimidazol) ve kalsine sepiyolit/Poli(vinilimidazol) kompozitlerinin sentezi

Sepiyolit ve Kalsine Sepiyolit/Poli(vinilimidazol) kompozitlerinin sentez işlemi için şematik gösterim Şekil 3.7.'de verilmiştir.



Şekil 3.7. Sepiyolit ve Kalsine Sepiyolit/Poli(vinilimidazol) kompozitlerinin sentezi.

Çalışmada sentezlenen ve kurutulan bazı kompozit örneklerin fotoğrafları Şekil 3.8.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. a) Çapraz bağlı PVI b) Sep/PVI c) Sep105/PVI d) Sep200/PVI kompoziti.

3.3.3. Çapraz bağlı poli(vinilimidazol), sepiyolit/poli(vinilimidazol) ve kalsine sepiyolit/poli(vinilimidazol) kompozitlerinin BET analizleri

Çapraz bağlı PVI, Sep/PVI, ve kalsine Sep/PVI örneklerinin BET analizleri sonucunda belirlenen spesifik yüzey alanı değerleri Tablo 3.4.'de verilmiştir. Tablo 3.4.'den görüldüğü gibi Sep105/PVI, Sep200/PVI ve Sep300/PVI örneklerinin spesifik yüzey alanları çapraz bağlı PVI'ün spesifik yüzey alanından daha küçük olmasına rağmen diğer örneklerin spesifik yüzey alanları daha büyüktür. En büyük spesifik yüzey alanı ise Sep900/PVI örneğine aittir. Bu sonucun sebebi, kompozit yapısında daha fazla kalsine sepiyolitin yer alması ile açıklanabilir.

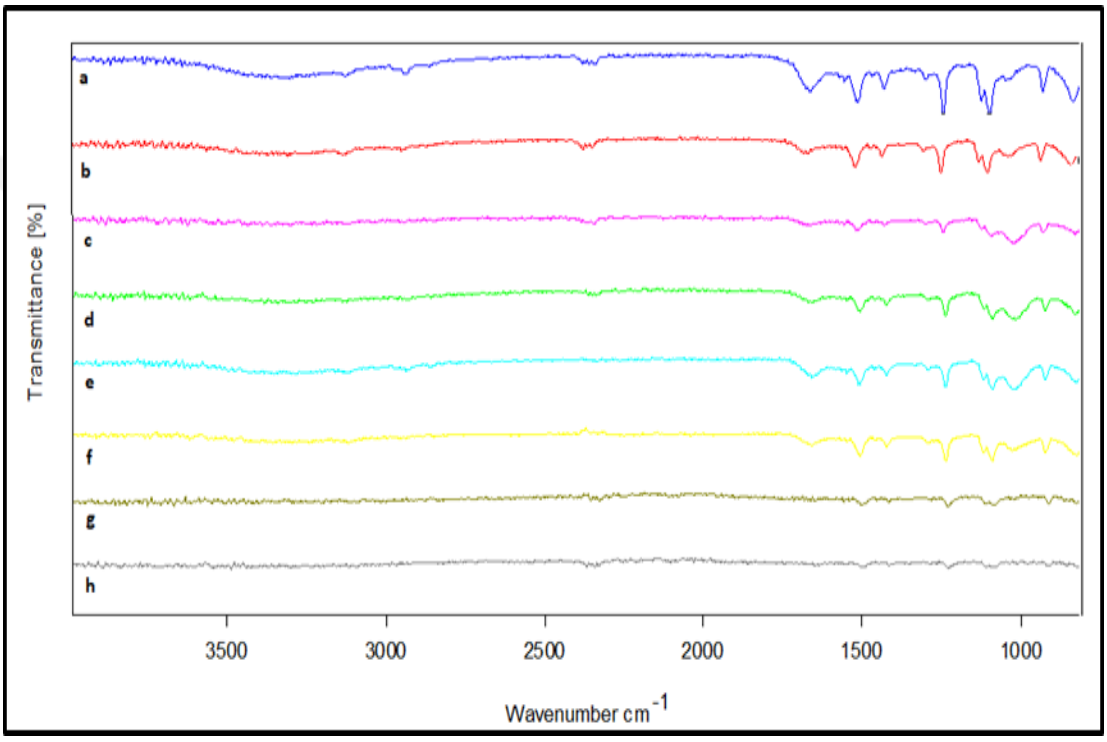
Tablo 3.4. Çapraz bağlı PVI, Sep/PVI ve kalsine SEP/PVI örneklerinin spesifik yüzey alanları.

Örnek Adı	S_{BET} (m^2/g)
PVI	2,67
Sep/PVI	18,52
Sep105/PVI	1,41
Sep200/PVI	1,22
Sep300/PVI	2,03
Sep500/PVI	17,88
Sep700/PVI	18,60
Sep900/PVI	25,69

3.3.4. Çapraz bağlı poli(vinilimidazol), sepiyolit/poli(vinilimidazol) ve kalsine sepiyolit/poli(vinilimidazol) kompozitlerinin FTIR analizleri

PVI, Sep/PVIve kalsine Sep/PVI örneklerinin FTIR spektrumları Şekil 3.9'da verilmiştir. Şekil 3.9 (b-h)'da 4000–3000 cm^{-1} bölgesinde gözlenen bantlar Mg–OH bağ titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [63]. 1655,06 cm^{-1}'de görülen bantlar zeolitik su gerilmesini, 1200–600 cm^{-1} bölgesinde görülen bantlar ise karakteristik silikat bantlarını göstermektedir. 12000, 980 ve 885 cm^{-1}'deki bantlar ise Si–O tetrahedral tabakanın gerilme titreşim bağlarından kaynaklanmaktadır [63, 64]. 780, 680 ve 650 cm^{-1} bantları Mg–OH bağ titreşimlerinden ileri gelir [65, 66]. Şekil 3.9 (a)'da, 3106,57 cm^{-1} ve 2953,40 cm^{-1} bantları sırasıyla C–H (halka) ve C–H (zincir) gerilmeleri ile ilişkilidir [67]. 1497,02 cm^{-1}, 911,07 cm^{-1} ve 816,24 cm^{-1}görülen

bantlar sırasıyla imidazol halkasındaki C=N ve C=C gerilmeleridir. 660,64 cm^{-1}'deki absorpsiyon bantı gerilme titreşimini göstermektedir [67, 68]. Sep/PVI ve kalsine Sep/PVI örneklerinde ise (Şekil 3.9 (b-h)), 3110 ve 820 cm^{-1} civarında gözlenen bantlar sırasıyla imidazol halkasındaki C–H and C=N gerilme titreşimlerinden kaynaklanır. Sep/PVI vekalsine Sep/PVI kompozitlerinin FTIR spektrumlarında gözlenen karakteristik PVI pikleri kompozitlerin başarılı bir şekilde sentezlendiğinin bir kanıtıdır.

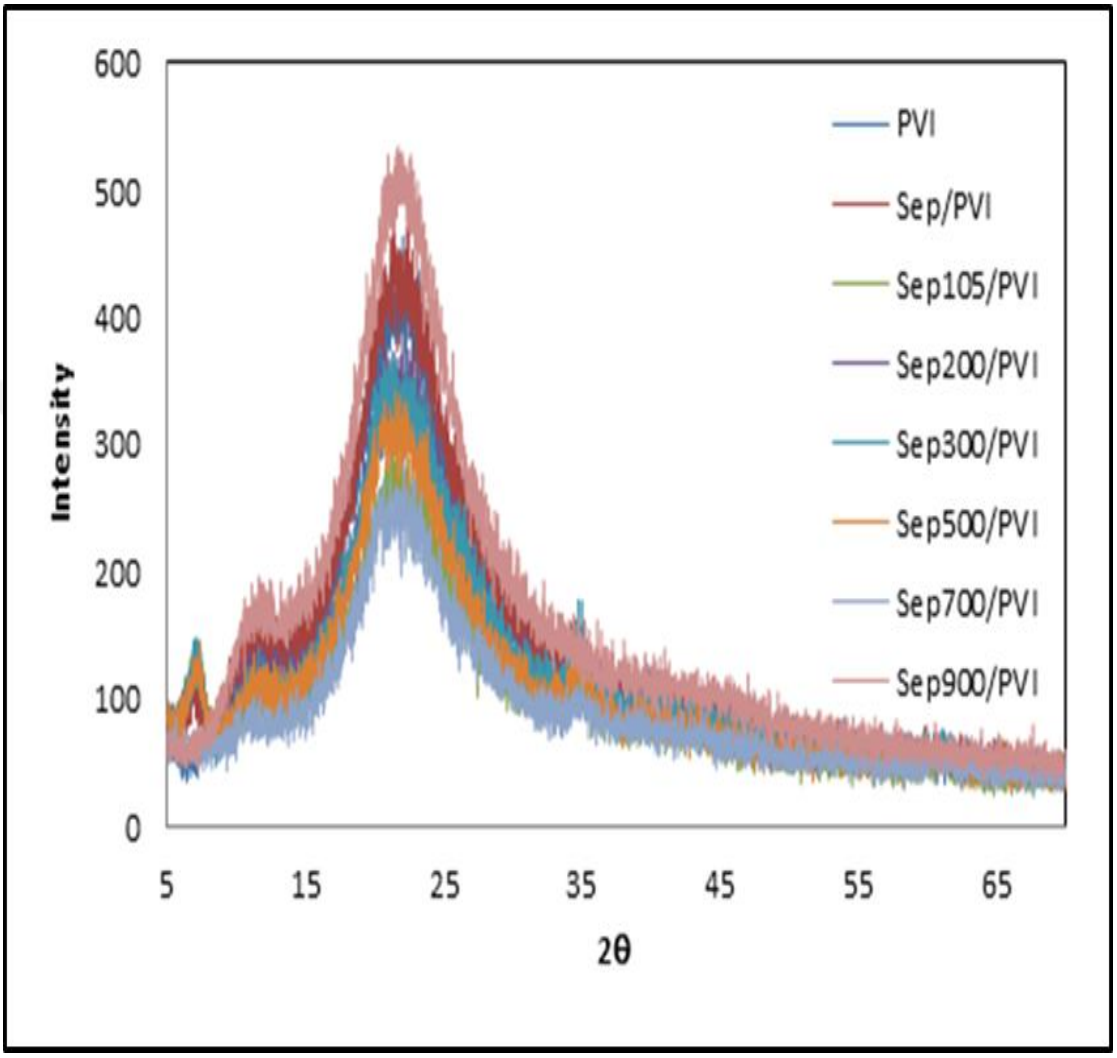


Şekil 3.9. (a) PVI (b) Sep/PVI (c) Sep105/PVI (d) Sep200/PVI (e) Sep300/PVI (f) Sep500/PVI (g) Sep700/PVI ve (h) Sep900/PVI FTIR spektrumları.

3.3.5. Çapraz bağlı poli(vinilimidazol), sepiyolit/poli(vinilimidazol) ve kalsine sepiyolit/poli(vinilimidazol) kompozitlerinin XRD analizleri

Çapraz bağlı PVI, Sep/PVI ve kalsine Sep/PVI örneklerinin $2\theta = 5^{\circ}–70^{\circ}$ aralığındaki XRD desenleri Şekil 3.10.'da verilmiştir. Şekil 3.10'dan görülebileceği gibi yaklaşık $2\theta = 6{,}966^{0}$ (110)'da sepiyolitin karakteristik kırınım piki [69–71] Sep700/PVI ve Sep900/PVI için gözlenmemiştir. Bunun sebebi Sep700 ve Sep900 kalsine sepiyolit örneklerinin XRD desenlerinde bu pikin çok zayıflaması ve ortadan kaybolmasıdır. Diğer kompozit örneklerinde ise sepiyolitin karakteristik piki gözlenebilmektedir. Sepiyolit (d_{110} = 12,68 nm), Sep/PVI kompozitinin (d_{110} = 12,72 nm) ve Sep200/PVI

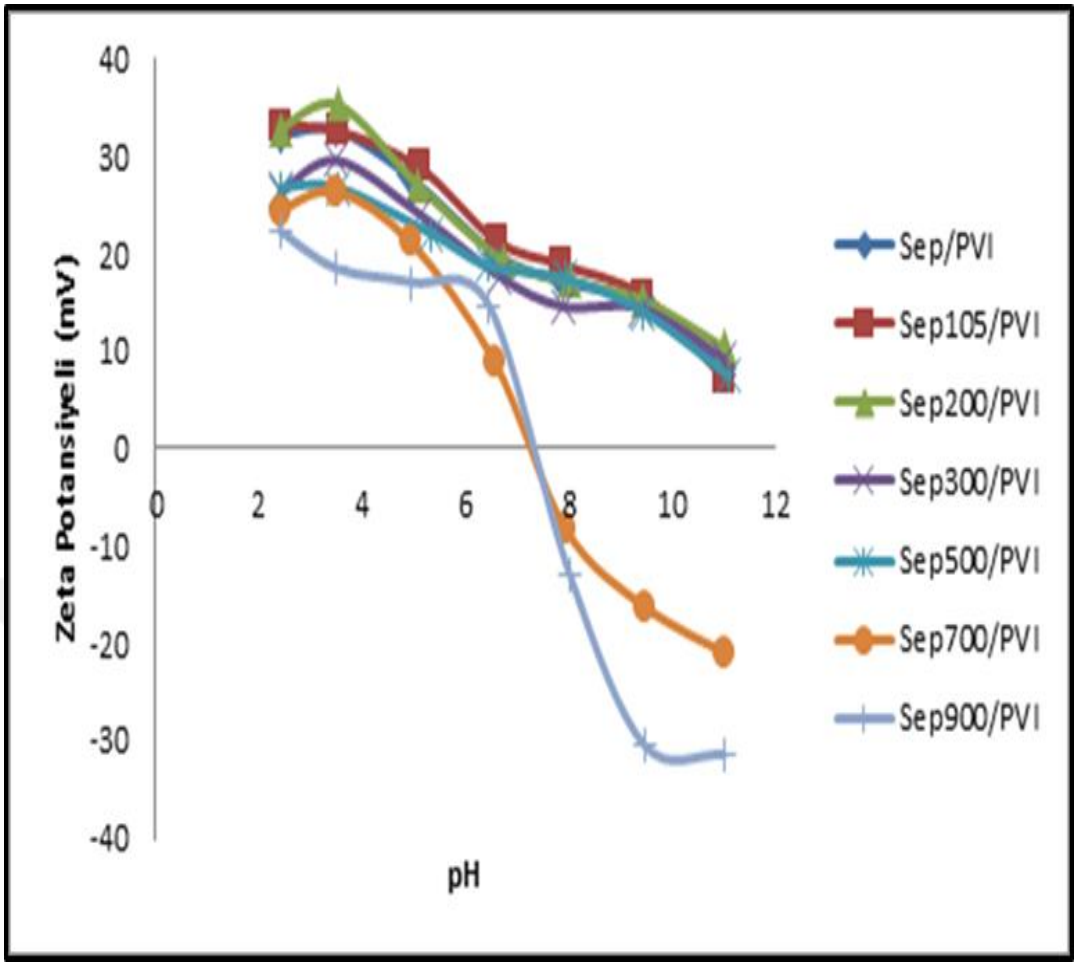
kompozitinin (d_{110} = 12,71 nm) karakteristik kırınım piklerinin tabakalar arası uzaklıkları oldukça benzerdir. Sep700/PVI ve Sep900/PVI kompozitleri dışındaki diğer örneklerde ise tabakalar arası uzaklıklar azalmıştır.



Şekil 3.10. PVI, Sep/PVI ve kalsine Sep/PVI XRD desenleri.

3.3.6. Çapraz bağlı poli(vinilimidazol), sepiyolit/poli(vinilimidazol) ve kalsine sepiyolit/poli(vinilimidazol) kompozitlerinin zeta potansiyeli analizleri

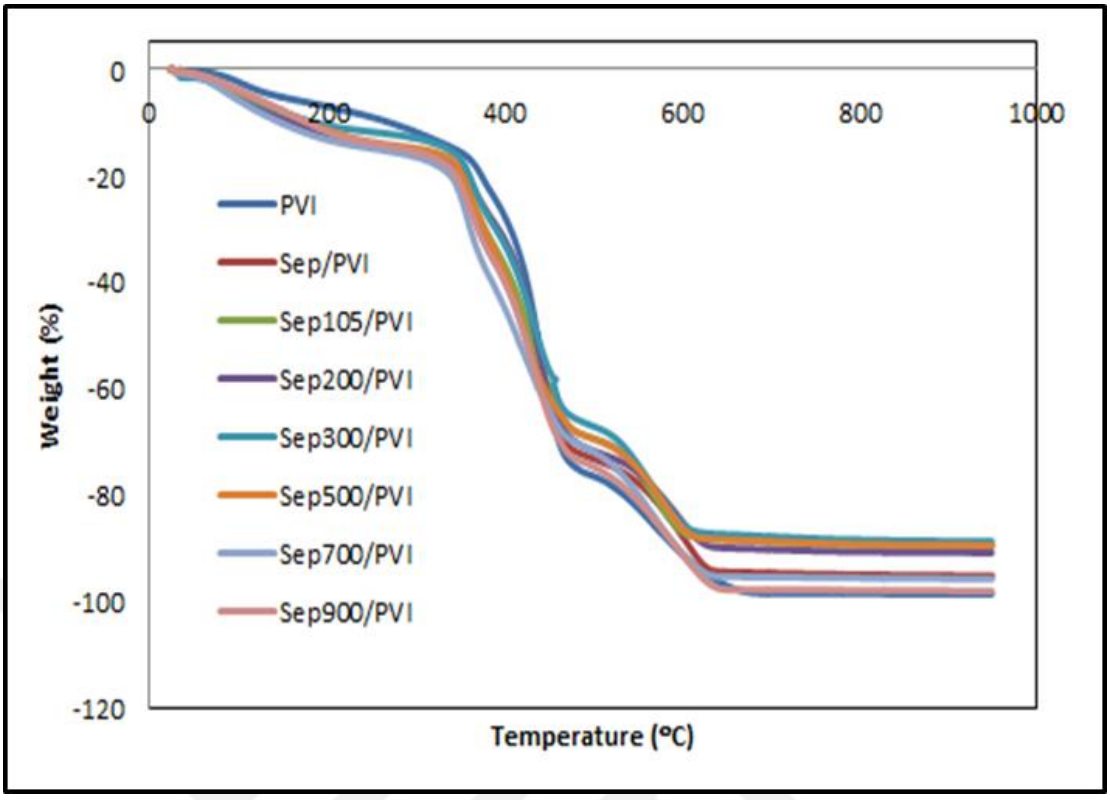
Sep700/PVI ve Sep900/PVI örnekleri dışındaki diğer tüm örnekler çalışılan pH 2–11 aralığında pozitif yüzey yüküne sahiptir ve izolelektrik noktaları yoktur. pH arttıkça pozitif yüzey yük değerleri ise azalmaktadır. Sep700/PVI yaklaşık pH 7,2 ve Sep900/PVI ise yaklaşık pH 7,3 izoelektrik noktaya sahiptirler. Her iki örnek de bu pH değerinin üzerinde pozitif yüzey yüküne sahipken, bu pH'dan sonra negatif yüzey yüküne sahiptir.



Şekil 3.11. PVI, Sep/PVI ve kalsineSep/PVI örneklerinin Zeta Potansiyelleri

3.3.7. Çapraz bağlı poli(vinilimidazol), sepiyolit/poli(vinilimidazol) ve kalsine sepiyolit/poli(vinilimidazol) kompozitlerinin TGA analizleri

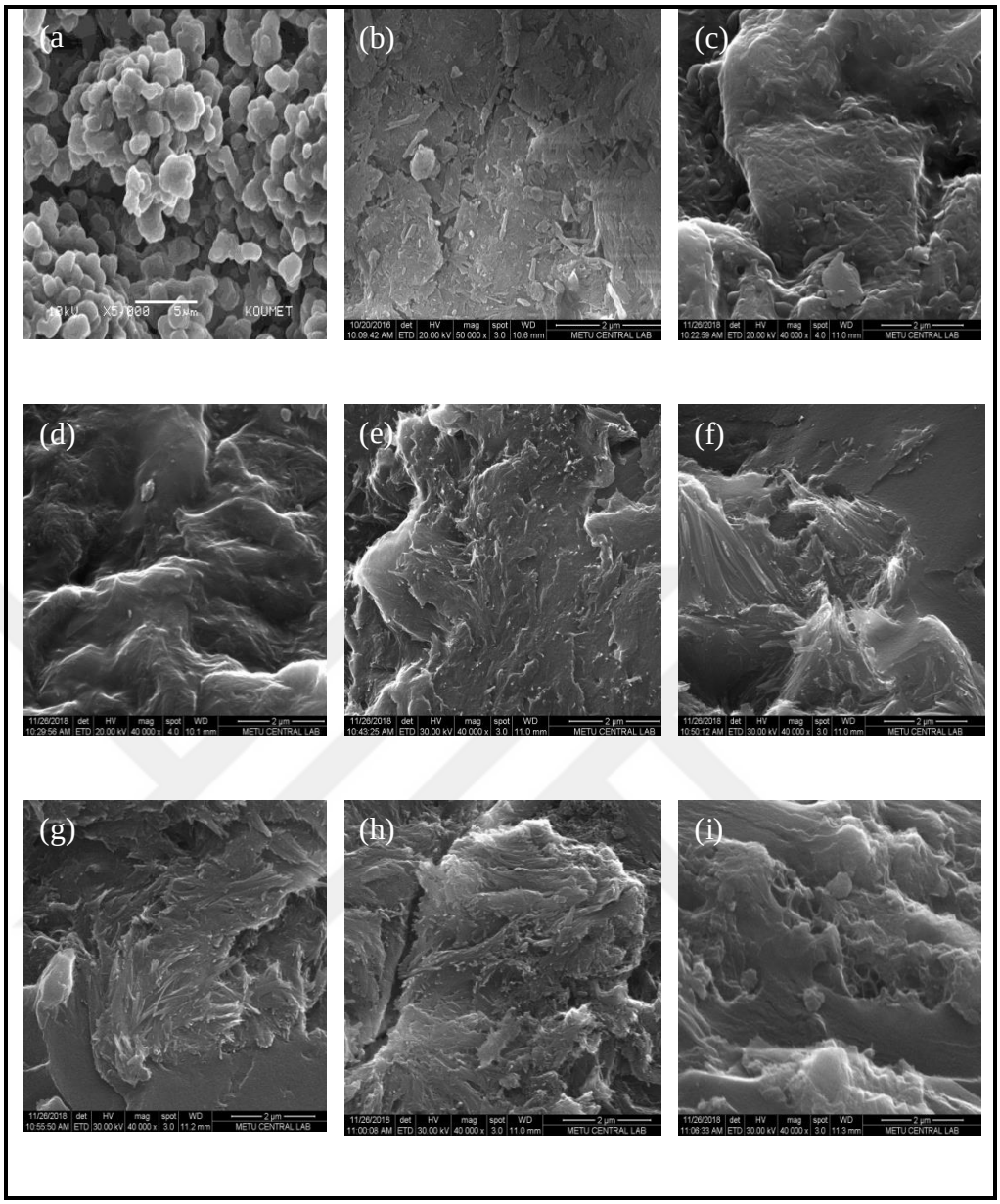
Şekil 3.12., PVI, Sep/PVI ve kalsine Sep/PVI kompozitlerinin TGA eğrilerini göstermektedir. Şekil 3.12.'den görüldüğü gibi PVI'ün termal bozunması 340–500 ^{o}C sıcaklık aralığında tek bir adımda gerçekleşmektedir. TGA eğrisinde en yüksek dekompozisyon sıcaklığı 450 ^{o}C'de belirlenmiştir. 340–500 ^{o}C sıcaklık aralığında gözlenen ağırlık kaybı PVI zincirlerinin bozunması sonucunda ortaya çıkmaktadır [67, 71–73]. Şekil 3.12.'den Sep/PVI ve kalsine Sep/PVI kompozitlerinin bozunma sıcaklıklarının (yaklaşık 425–430 ^{o}C) PVI'ün ki ile (444 ^{o}C) karşılaştırıldığında daha düşük sıcaklığa kaydığı görüldü. Bunun sebebi muhtemelen sepiyolitin PVI'ün bozunmasını katalizlemesidir.



Şekil 3.12. PVI, Sep/PVI ve kalsine Sep/PVI örneklerinin TGA eğrileri.

3.3.8. Çapraz bağlı poli(vinilimidazol), sepiyolit/poli(vinilimidazol) ve kalsine sepiyolit/poli(vinilimidazol) kompozitlerinin SEM analizleri

Çapraz bağlı PVI, Sep, Sep/PVI ve kalsine Sep/PVI kompozitlerinin yüzey morfolojileri SEM analizi ile araştırılmıştır. Şekil 3.13. (a-i), PVI, Sep, Sep/PVI ve kalsine Sep/PVI kompozitlerinin SEM görüntülerini göstermektedir. Çapraz bağlı PVI'nın SEM görüntüsü küresel parçacık yapısını ortaya koymaktadır. Ayrıca, PVI'nın parçacık boyutu <2μm olarak belirlenmiştir (Şekil 3.13. (a)). Şekil 3.13. (b)'de verilen SEM görüntüsü ile sepiyolitin yüzey morfolojisi parçacıkların ve kısa çubukların paketlenmesi ile karakterize edilmiştir. Şekil 3.13. (c) ve (i)'de hazırlanan Sep/PVI ve kalsine Sep/PVI kompozitlerinin morfolojik yapısı verilmiştir. Sepiyolitin ve kalsine sepiyolitin PVI içinde dağılım gösterdiği şekilden görülmektedir. Ayrıca sepiyolit örneklerinin yüzeyi PVI ile kaplanmıştır. SEM analiz sonuçları sepiyolitin yüksek yüzey alanı ve PVI ve sepiyolitin silanol grupları arasındaki güçlü hidrojen bağları sebebi ile kil ve polimer arasında iyi bir adezyon kuvveti olduğunu göstermiştir [74, 75].



Şekil 3.13. (a) Sep (b) PVI (c) Sep/PVI (d) Sep105/PVI (e) Sep200/PVI (f) Sep300/PVI (g) Sep500/PVI (h) Sep700/PVI ve (i) Sep900/PVI SEM görüntüleri.

3.4. Poly(Vinylimidazole), Sepiyolit/Poly(vinylimidazole) ve Kalsine Sepiyolit/Poly(vinylimidazole) Kompozitleri ile Sulu Çözeltilerden Brilliant Yellow Boyar Maddesinin Giderimi

Adsorpsiyon dengesine ulaşıldığında adsorbanlar üzerinde adsorplanmış Brilliant Yellow boyar maddesinin miktarı aşağıdaki kütle denkliği eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e).V}{m} \quad (3.1)$$

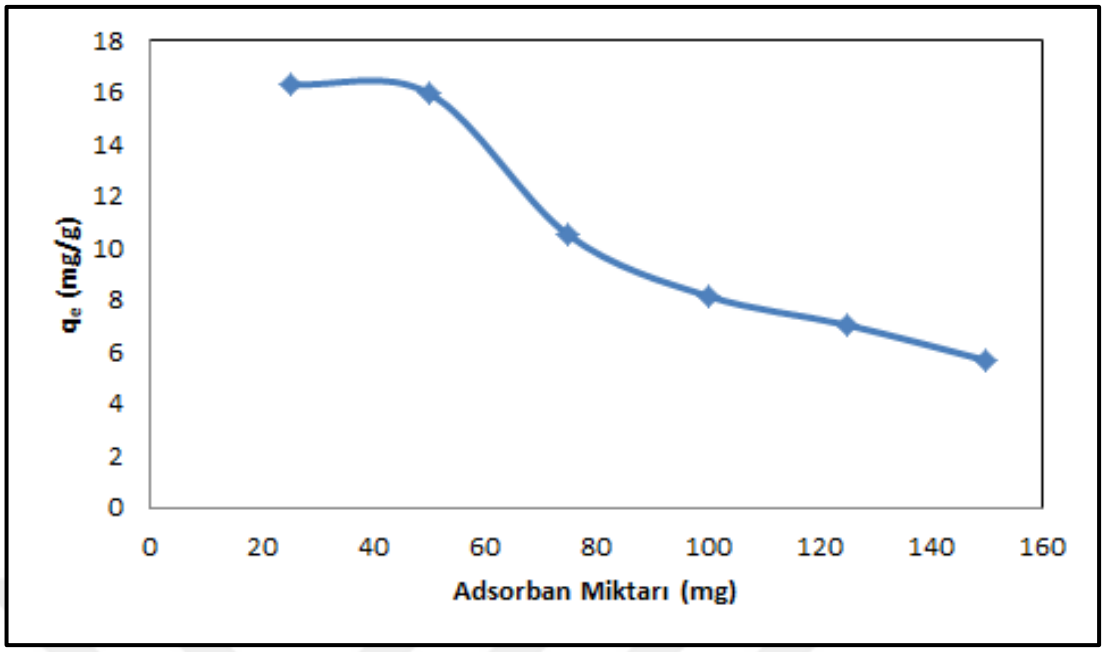
Bu eşitlikte C_o boyar maddenin başlangıç, C_e ise dengedeki derişimleridir (mg/L). V boyar madde çözeltisinin hacmini (L), m ise adsorbentin kütlesini (mg) temsil etmektedir.

3.4.1. Adsorban miktarının etkisi

Adsorban miktarının etkisinin araştırılması için 25 °C'de başlangıç derişimi 20 mg/L olan Brilliant Yellow çözeltileri kullanılarak; 50, 75, 100, 125 ve 150 mg çapraz bağlı PVI için adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Tablo 3.5 ve Şekil 3.14.'de verilmiştir. Tablo 3.5'den görüleceği gibi 50 mg adsorban kullanıldığında en yüksek q_e değeri bulunmuştur. Bunun nedeni adsorban yüzeyi üzerine neredeyse tüm boya iyonlarının bağlanması ve adsorban yüzeyi üzerindeki boya iyonları ile çözelti arasındaki dengenin sağlanması olarak açıklanabilir. Bu nedenle daha sonraki adsorpsiyon deneylerinde adsorban miktarı 50 mg olarak seçilmiştir.

Tablo 3.5. Brilliant Yellow'un adsorpsiyonuna çapraz bağlı PVI miktarının etkisi (Sıcaklık: 25 °C; temas süresi: 4saat).

C_0 (mg/L)	PVI(mg)	q_e(mg/g)
20,809	50	13,67
	75	10,74
	100	8,24
	125	6,60
	150	6,49



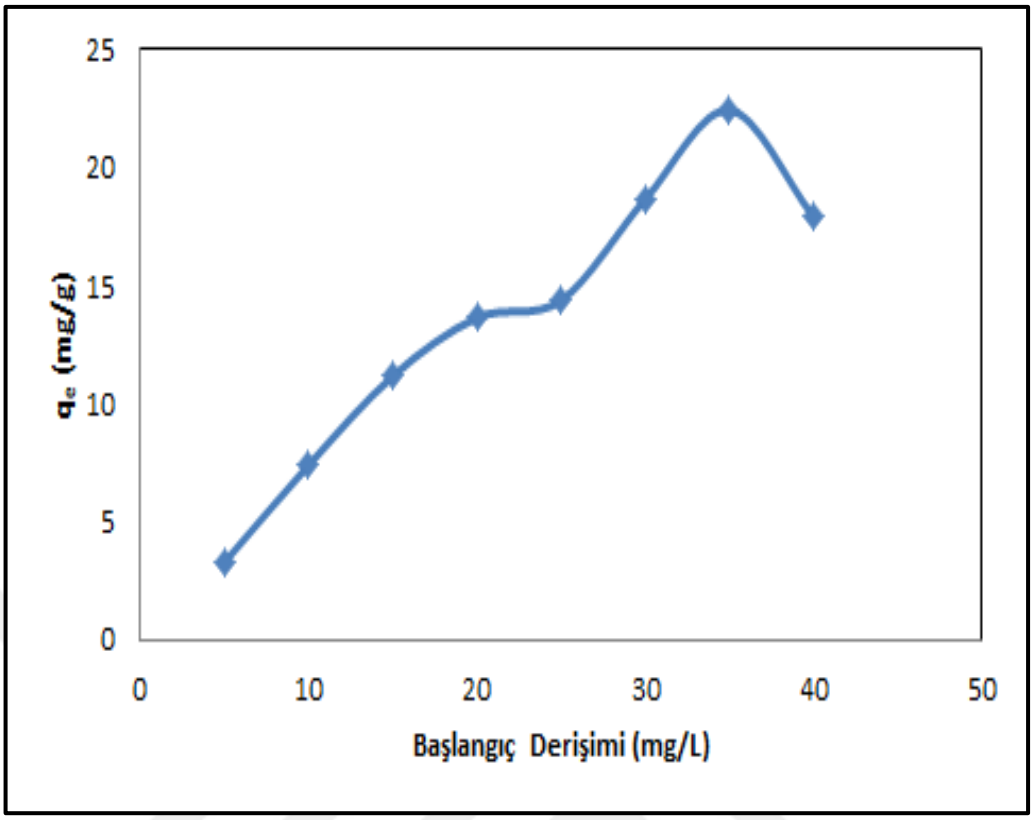
Şekil 3.14. Brilliant Yellow'un adsorpsiyonuna çapraz bağlı PVI miktarının etkisi (Sıcaklık: 25 °C; temas süresi: 4 saat).

3.4.2. Boyar madde çözeltisinin başlangıç derişiminin etkisi

Çapraz bağlı PVI kullanılarak Brilliant Yellow adsorpsiyonuna boyar madde çözeltisinin başlangıç derişiminin etkisi araştırılmış ve sonuçlar Tablo 3.6 ve Şekil 3.15'de verilmiştir. 25 °C'de ve 50 mg çapraz bağlı PVI kullanılarak, başlangıç derişimleri 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 ve 40 mg olacak şekilde hazırlanan Brilliant Yellow çözeltileri kullanılarak adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre adsorban yüzeyinde adsorplanmış Brilliant Yellow boyar maddesinin en yüksek olduğu çözelti başlangıç derişimi 35 mg olarak belirlenmiştir. Bu neden ile daha sonra yapılan adsorpsiyon deneylerinde boyar maddenin başlangıç derişimi 35 mg olarak seçilmiştir.

Tablo 3.6.Brilliant Yellow adsorpsiyonununa boyar madde çözeltilerinin başlangıç derişiminin etkisi (Sıcaklık: 25 °C; temas süresi: 4saat).

PVI (mg)	C_0 (mg/L)BY	q_e (mg/g)
50	5,226	3,315
	10,398	7,425
	15,537	11,182
	20,631	13,651
	25,525	14,39
	31,024	18,665
	35,085	22,432
	40,82	17,933



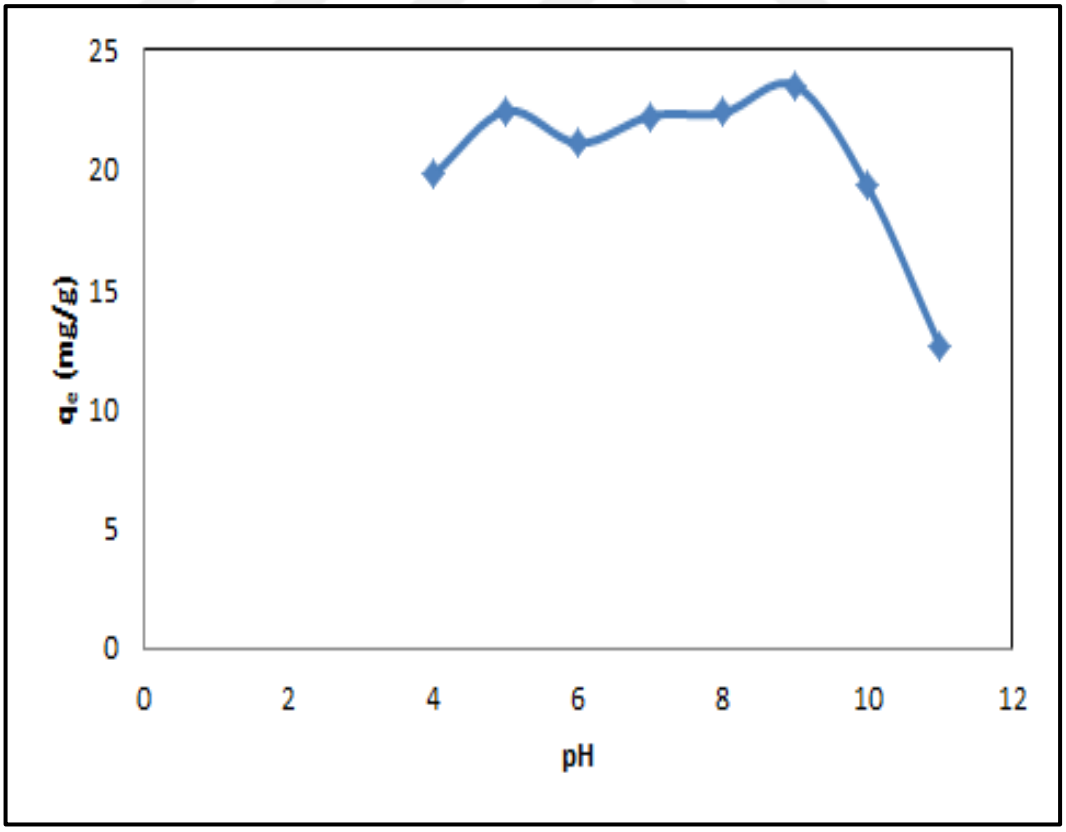
Şekil 3.15. Brilliant Yellow'un adsorpsiyonuna boya çözeltisinin başlangıç derişiminin etkisi (Sıcaklık: 25 °C; temas süresi: 4 saat; adsorban miktarı: 50 mg).

3.4.3. Çözelti pH'ının etkisi

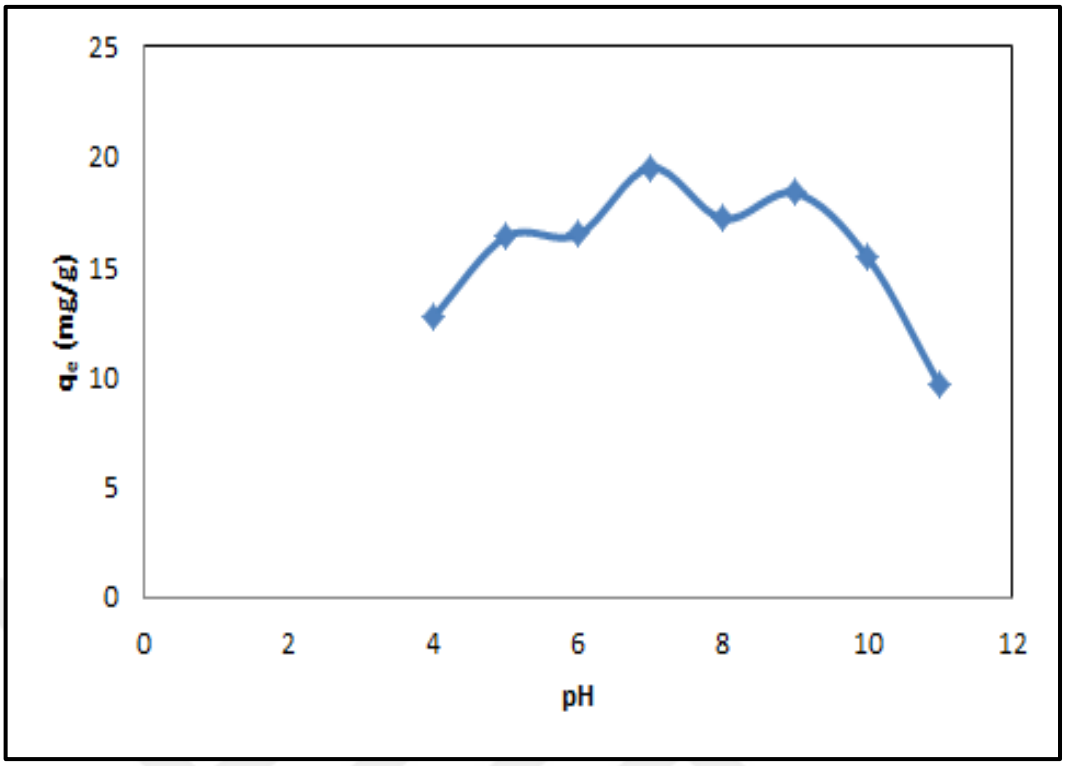
Sep, PVI, Sep/PVI ve Kalsine-Sep/PVI örnekleri kullanılarak, adsorpsiyona çözelti pH'sının etkisi araştırılmış ve sonuçlar, Tablo 3.7 ve Şekil 3.16 - 3.25'de verilmiştir. 25 °C'de, 50 mg adsorban kullanılarak ve 35 mg başlangıç derişimi için Brilliant Yellow boyar maddesinin adsorpsiyonu 3–11 çözelti pH aralığında incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre adsorban yüzeyinde adsorplanmış Brilliant Yellow boyar maddesinin en yüksek olduğu çözelti pH değeri her adsorban için belirlenmiştir. pH 9 için PVI, Sep, Sep/PVI ve kalsine Sep/PVI kompozitleri karşılaştırıldığında adsorplanan madde miktarının değişim sırası Sep<Sep900/PVI<Sep700/PVI<Sep500/PVI<Sep105/PVI<Sep200/PVI<Sep/PVI<Sep300/PVI<PVI şeklinde bulunmuştur. Sep, Sep900/PVI ve Sep700/PVI kompozitlerinde pH 7'den sonra yüzey yükü negatiftir. Bu nedenle adsorplanan anyonik boya miktarı diğer adsorbanlar ile karşılaştırıldığında daha az bulunmuştur.

Tablo 3.7.Farklı adsorbanların farklı pH'lardaki adsorpsiyonuna ait deneysel veriler (Sıcaklık: 25 °C; süre: 4saat; çözelti başlangıç derişimi: 35 mg/L).

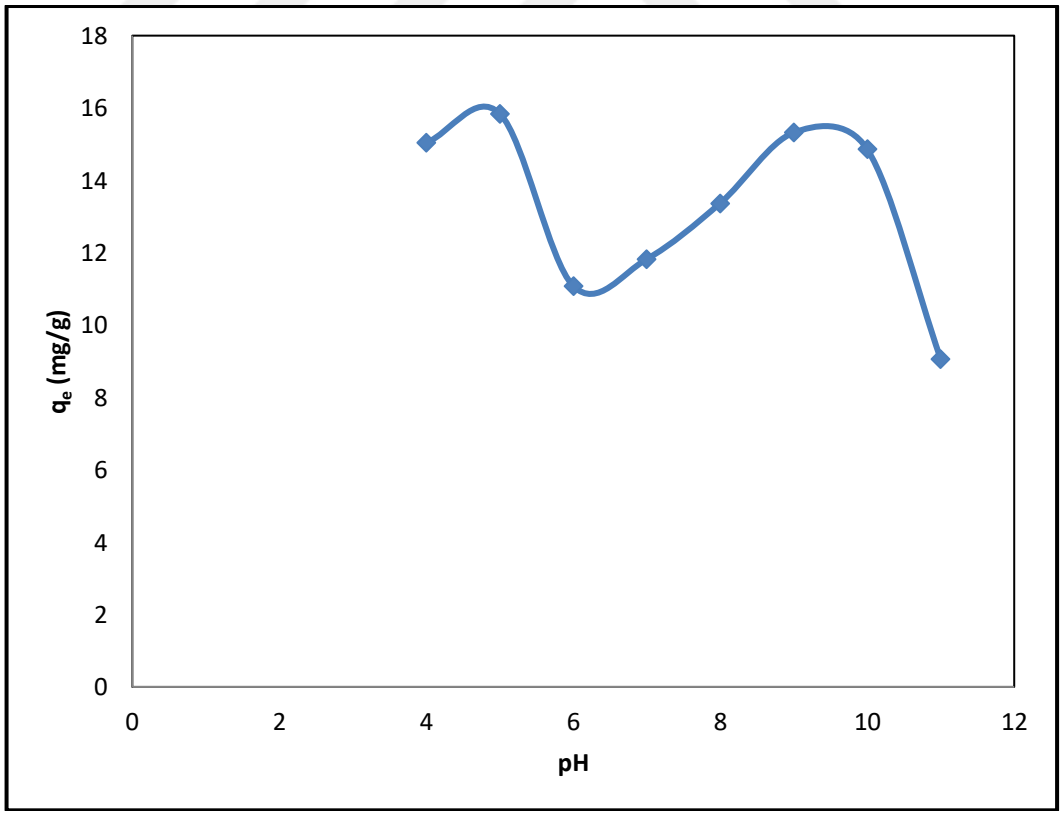
pH	PVI (50 mg)	Sep (50 mg)	Sep /PVI (50 mg)	Sep105 /PVI (50 mg)	Sep200 /PVI (50 mg)	Sep300 /PVI (50 mg)	Sep500 /PVI (50 mg)	Sep700 /PVI (50 mg)	Sep900 /PVI (50 mg)
4	19,81	12,35	12,78	12,09	17,57	16,53	15,85	10,94	18,68
5	22,46	10,85	18,64	15,84	19,66	16,41	16,66	11,69	14,78
6	21,12	10,06	15,38	11,08	18,72	20,15	16,64	12,68	17,24
7	22,26	10,52	19,52	11,82	15,42	15,80	20,05	12,99	13,03
8	22,38	10,25	17,19	13,37	16,62	18,34	16,46	14,68	14,34
9	23,52	8,81	18,37	15,32	15,64	18,54	14,99	14,18	13,39
10	19,31	7,07	15,44	14,86	14,52	14,14	16,83	10,56	11,70
11	12,65	13,12	9,63	9,06	11,42	14,14	13,62	10,03	9,85



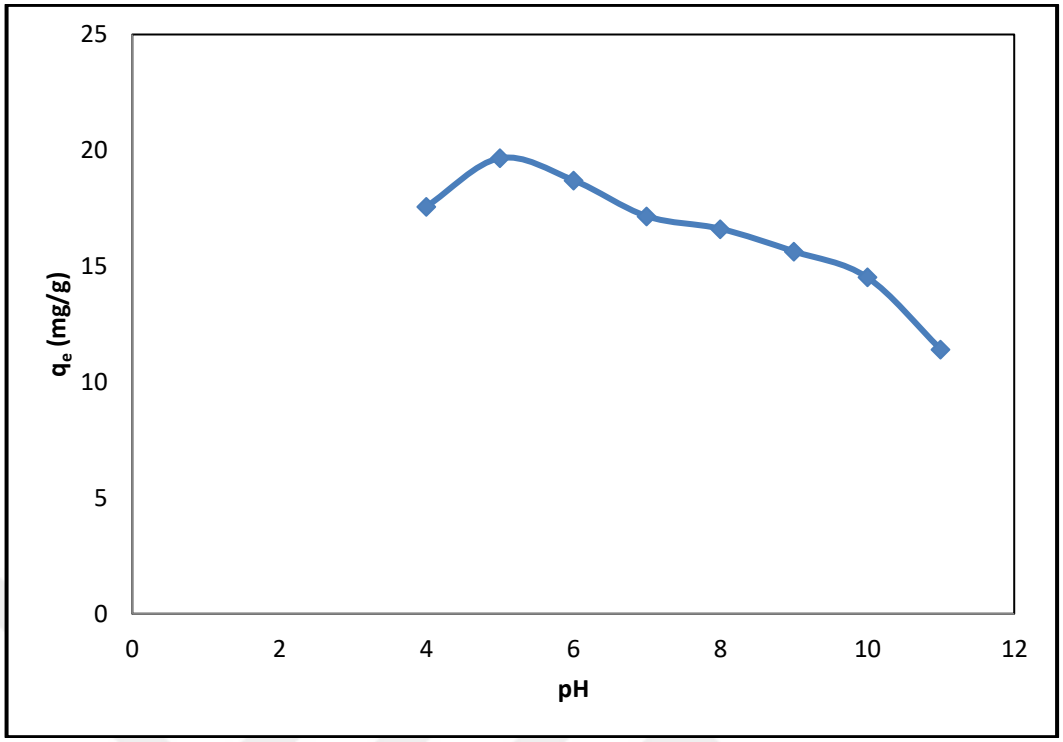
Şekil 3.16. PVI adsorbanı için pH 4 ve 11 arasındaki adsorpsiyon grafiği.



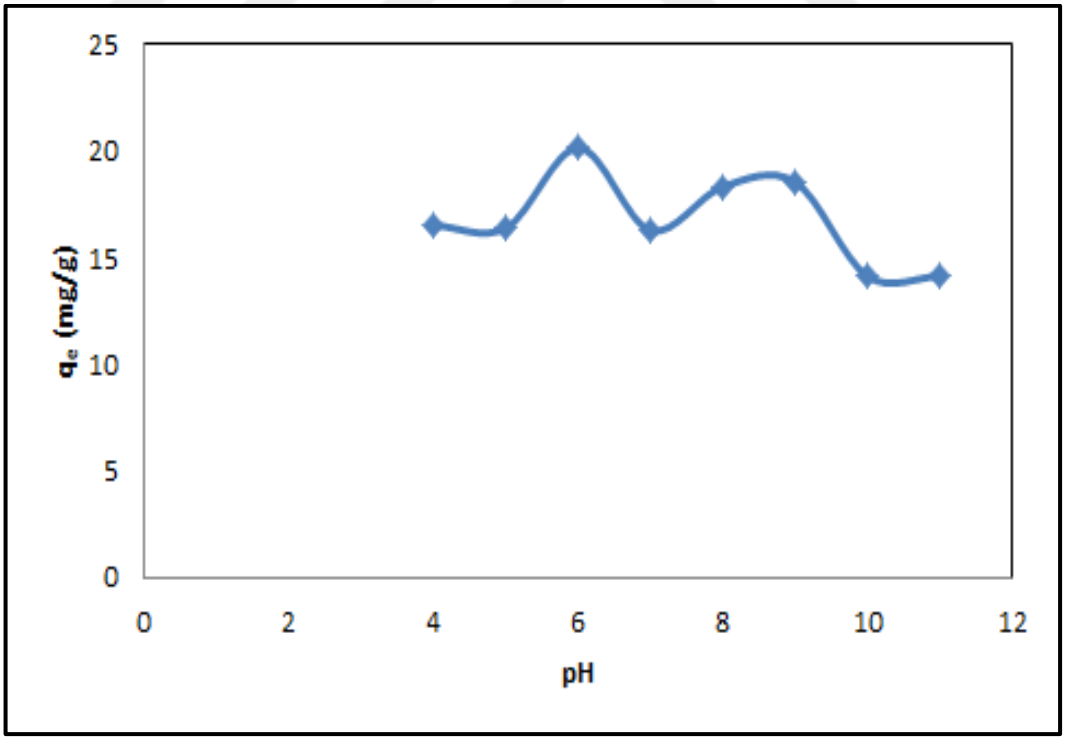
Şekil 3.17. Sep/PVI adsorbanı için pH 4 ve 11 arasındaki adsorpsiyon grafiği.



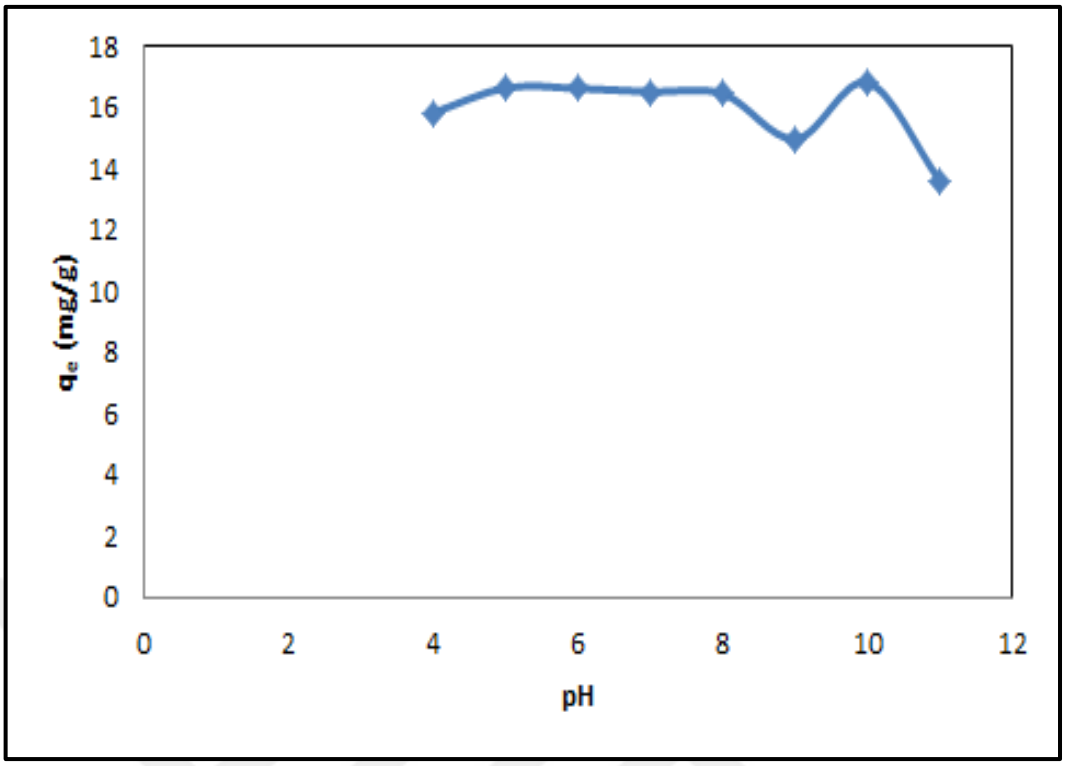
Şekil 3.18. Sep105/PVI adsorbanı için pH 4 ve 11 arasındaki adsorpsiyon grafiği.



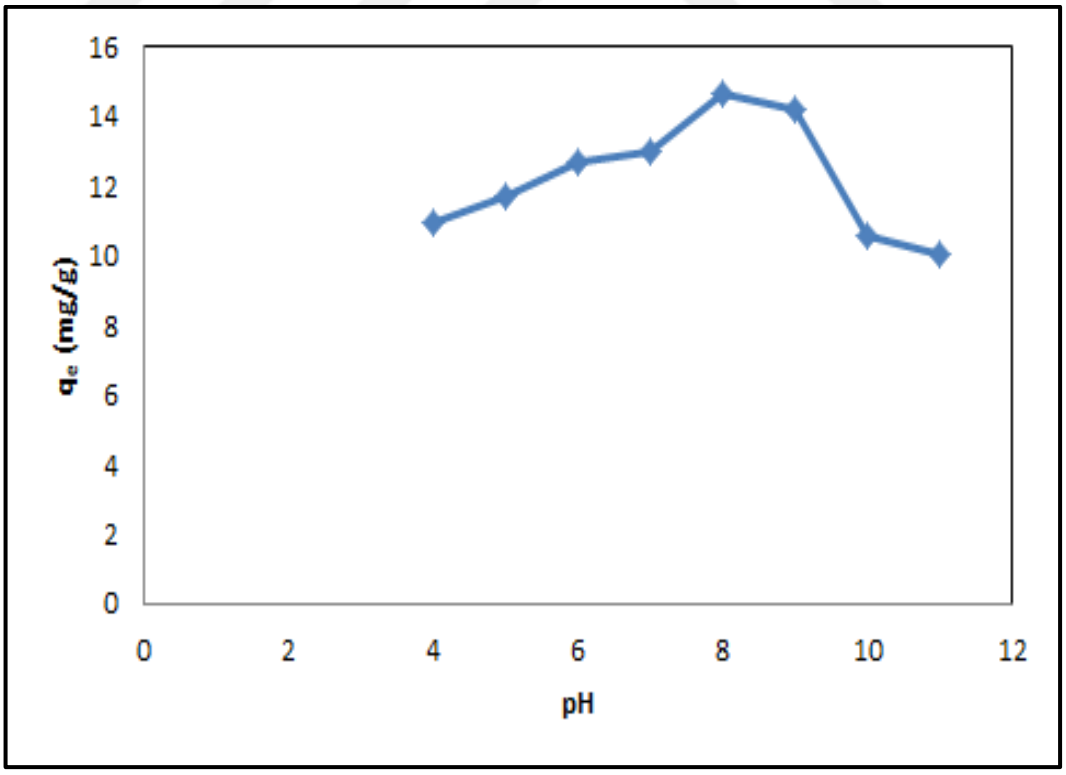
Şekil 3.19. Sep200/PVI adsorbanı için pH 4 ve 11 arasındaki adsorpsiyon grafiği.



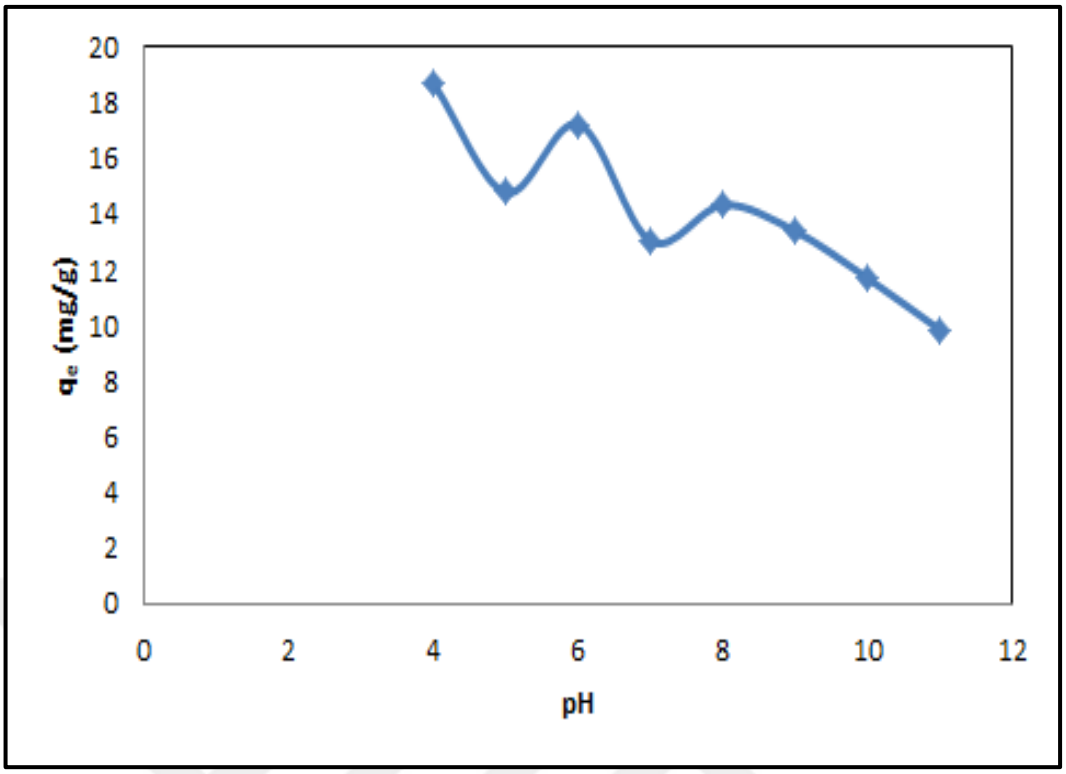
Şekil 3.20. Sep300/PVI adsorbanı için pH 4 ve 11 arasındaki adsorpsiyon grafiği.



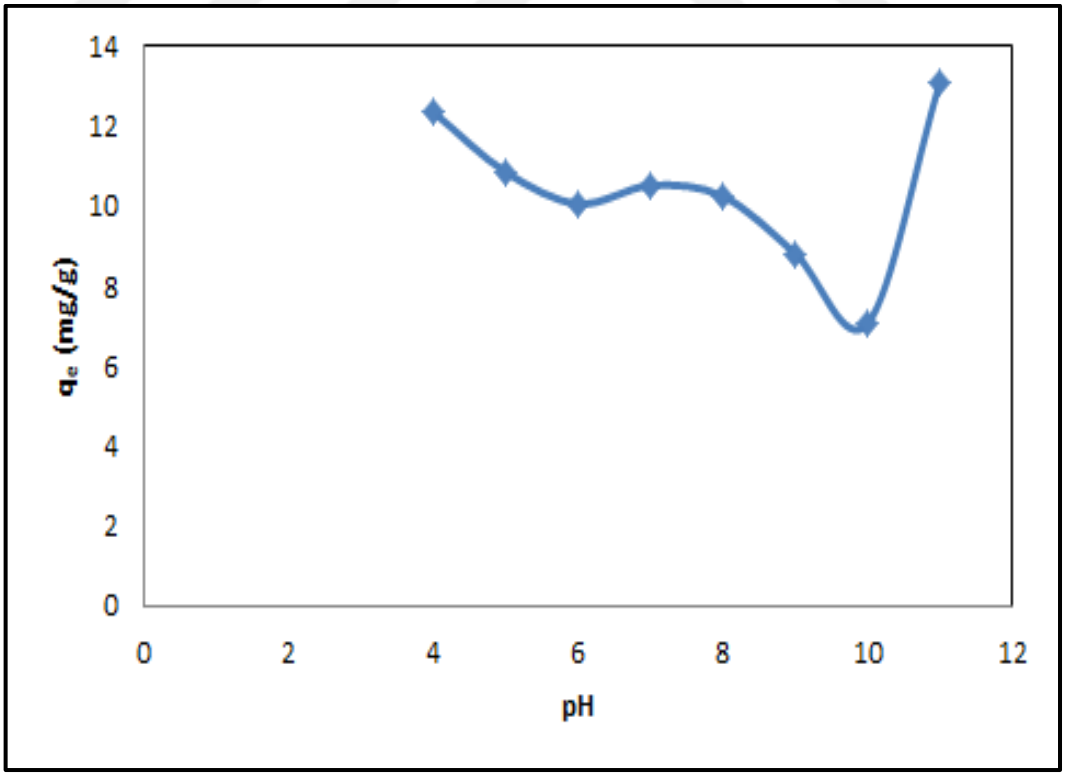
Şekil 3.21. Sep500/PVI adsorbanı için pH 4 ve 11 arasındaki adsorpsiyon grafiği.



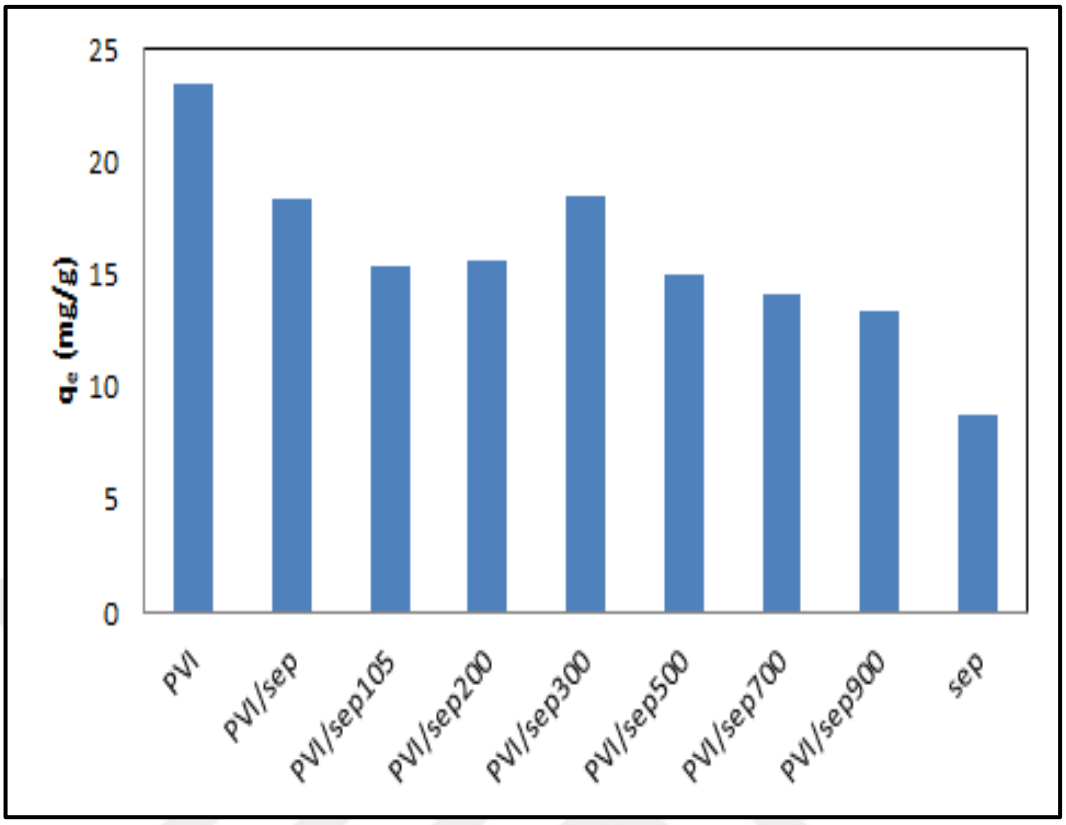
Şekil 3.22. Sep700/PVI adsorbanı için pH 4 ve 11 arasındaki adsorpsiyon grafiği.



Şekil 3.23. Sep900/PVI adsorbanı için pH 4 ve 11 arasındaki adsorpsiyon grafiği.



Şekil 3.24. Sepiyolit adsorbanı için pH 4 ve 11 arasındaki adsorpsiyon grafiği.



Şekil 3.25. pH 9'da adsorbanların adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.

3.4.4. Sıcaklık etkisi

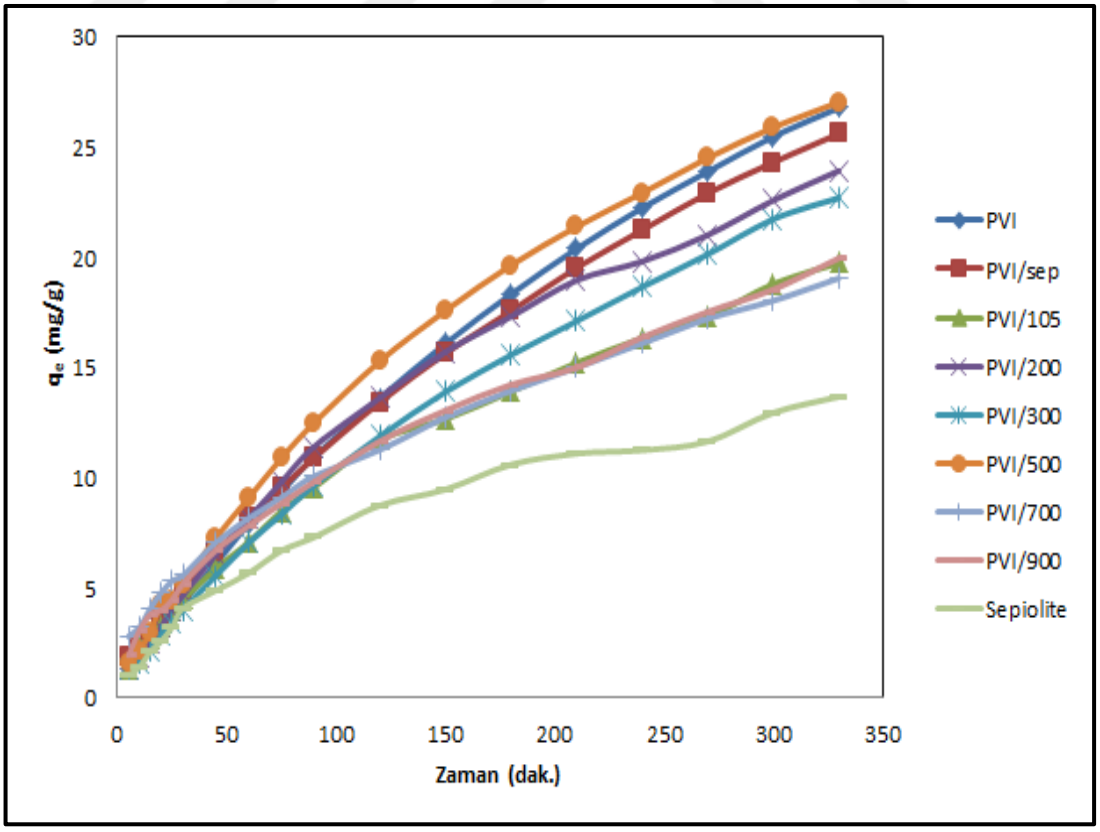
Brilliant Yellow'un çapraz bağlı polimer ve kil-polimer kompozitleri üzerine adsorsiyonuna sıcaklığın etkisi 25, 30 ve 45 °C'de çözelti pH'sı 9'a ayarlanarak incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler, Tablo 3.8'de verilmiş olup Şekil 3.26 - 3.37'de grafik edilmiştir. Boyar maddenin PVI, Sep/PVI ve kalsine Sep/PVI kompozitlerinde adsorplanan Brilliant Yellow miktarının sıcaklıkla arttığı ancak sepiyolit adsorbanı için sıcaklıkla azaldığı bulunmuştur. PVI'nın imidazol grupları tüm sıcaklıklarda bir dereceye kadar protonlanmış durumdadır ancak; bu grupların protonlanma derecesi yüksek sıcaklıklarda azaldığı için yüksek sıcaklıklarda Brilliant Yellow bağlanma kapasitesi biraz artış göstermektedir. Brilliant Yellow'un adsorban yüzeyindeki adsorpsiyonu sıcaklığın artması ile artmaktadır ve adsorpsiyon prosesi endotermik bir prosestir. Bu durumun nedenleri şöyle açıklanabilir: Sıcaklık arttıkça boyar madde moleküllerinin çözelti içerisinde mobilitesi artacak ve bu durum onların adsorban yüzeyine ulaşmalarını kolaylaştıracaktır.

Tablo 3.8. Farklı adsorbanlar için Brilliant Yellow adsorpsiyonunun sıcaklığa bağlılığı (Temas süresi: 330dak; pH 9; Çözelti başlangıç derimi: 35 mg/L; Adsorban miktarı: 50 mg).

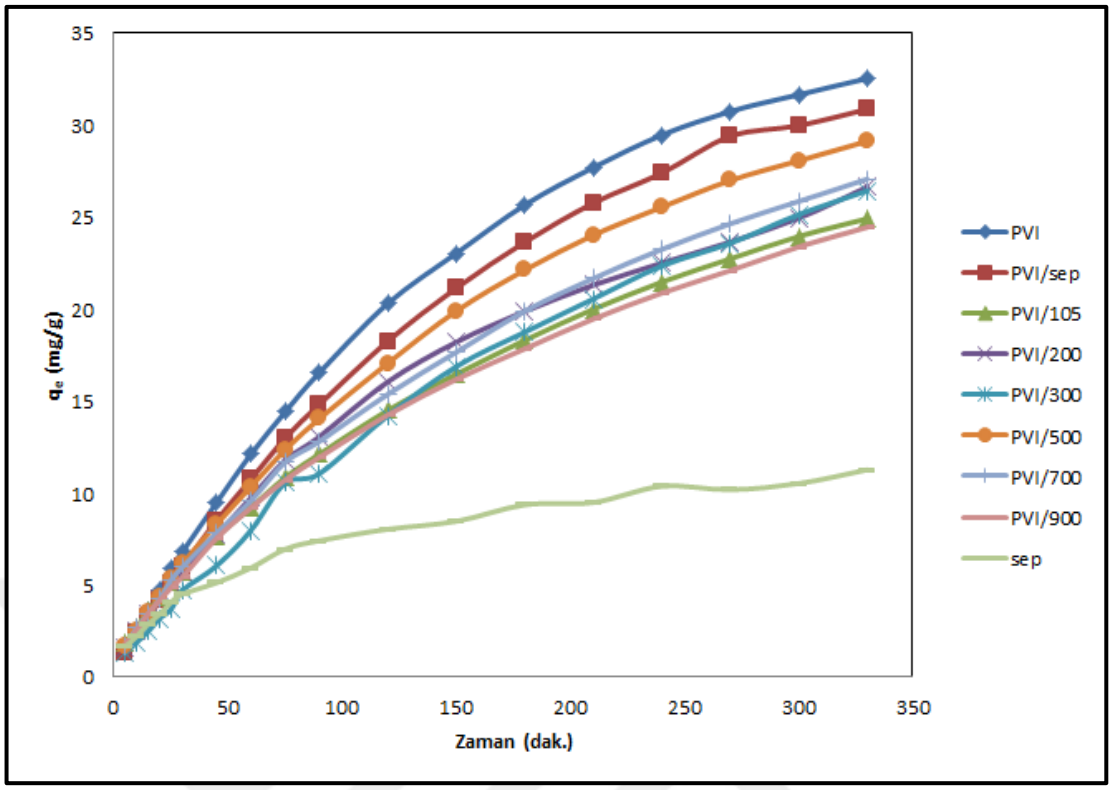
T (°C)	t (dk)	PVI	Sep	Sep/PVI	Sep105/PVI	Sep200/PVI	Sep300/PVI	Sep500/PVI	Sep700/PVI	Sep900 /PVI
25	5	1,31	1,02	1,83	1,29	1,29	1,29	1,55	2,79	1,93
	10	2,39	1,41	2,18	2,34	1,88	1,84	2,43	3,22	3,06
	15	2,57	2,11	2,80	2,66	2,49	2,41	3,23	4,06	3,78
	20	3,14	2,59	3,52	3,26	3,25	3,09	4,51	4,79	3,98
	25	4,32	3,22	4,16	3,97	3,99	3,65	4,71	5,31	4,45
	30	4,38	4,07	4,82	4,47	4,66	4,26	5,45	5,57	5,18
	45	6,10	4,88	6,58	5,88	6,50	5,81	7,54	7,06	6,69
	60	7,89	5,67	8,18	7,07	8,16	7,29	9,34	8,16	7,81
	75	9,37	6,68	9,52	8,48	9,81	8,59	11,15	9,09	8,82
	90	10,95	7,31	10,90	9,57	11,41	9,91	12,76	10,07	9,81
	120	13,61	8,74	13,42	11,71	13,62	12,14	15,55	11,26	11,65
	150	16,08	9,46	15,64	12,66	15,71	14,15	17,84	12,73	13,05
	180	18,32	10,59	17,56	13,90	17,31	15,83	19,90	13,94	14,22
	210	20,38	11,09	19,52	15,21	18,96	17,36	21,65	14,99	14,99
	240	22,24	11,24	21,23	16,33	19,81	18,91	23,18	16,09	16,37
	270	23,89	11,64	22,91	17,29	21,01	20,39	24,77	17,21	17,52
	300	25,48	12,95	24,31	18,78	22,58	21,99	26,16	18,03	18,54
	330	26,78	13,67	25,61	19,74	23,93	22,96	27,30	19,05	19,96
35	5	1,45	1,65	1,34	1,88	1,58	1,28	1,68	1,67	1,85
	10	2,54	2,22	2,44	2,69	2,50	1,89	2,53	2,68	2,57
	15	3,59	2,89	3,29	3,60	3,44	2,47	3,51	3,44	3,44
	20	4,72	3,41	4,13	4,39	4,29	3,19	4,32	4,23	4,17
	25	5,92	4,07	5,05	5,18	5,05	3,68	5,34	5,27	4,86
	30	6,81	4,51	5,97	5,68	5,75	4,71	6,18	5,98	5,44
	45	9,49	5,13	8,52	7,63	7,71	6,06	8,31	7,85	7,55
	60	12,12	5,93	10,75	9,21	9,75	7,97	10,35	9,59	9,19
	75	14,41	6,96	12,98	10,85	11,78	10,56	12,35	11,67	10,71
	90	16,54	7,41	14,82	12,12	13,07	11,06	14,04	12,81	11,94
	120	20,32	8,04	18,26	14,50	16,06	14,22	17,06	15,38	14,26
	150	23,03	8,47	21,15	16,47	18,21	16,88	19,89	17,66	16,19
	180	25,67	9,37	23,65	18,31	19,89	18,76	22,13	19,89	17,85
	210	27,69	9,49	25,77	19,99	21,31	20,55	24,02	21,67	19,47
	240	29,46	10,37	27,39	21,48	22,51	22,35	25,55	23,25	20,87
	270	30,75	10,19	29,39	22,74	23,64	23,58	26,99	24,65	22,10
	300	31,66	10,52	29,98	23,95	24,95	25,14	28,07	25,86	23,39
	330	32,54	11,27	30,87	24,92	26,63	26,44	29,13	27,07	24,46

Tablo 3.8. (Devam) Farklı adsorbanlar için Brilliant Yellow adsorpsiyonunun sıcaklığa bağlılığı (Temas süresi: 330dak; pH 9; Çözelti başlangıç derimi: 35 mg/L; Adsorban miktarı: 50 mg).

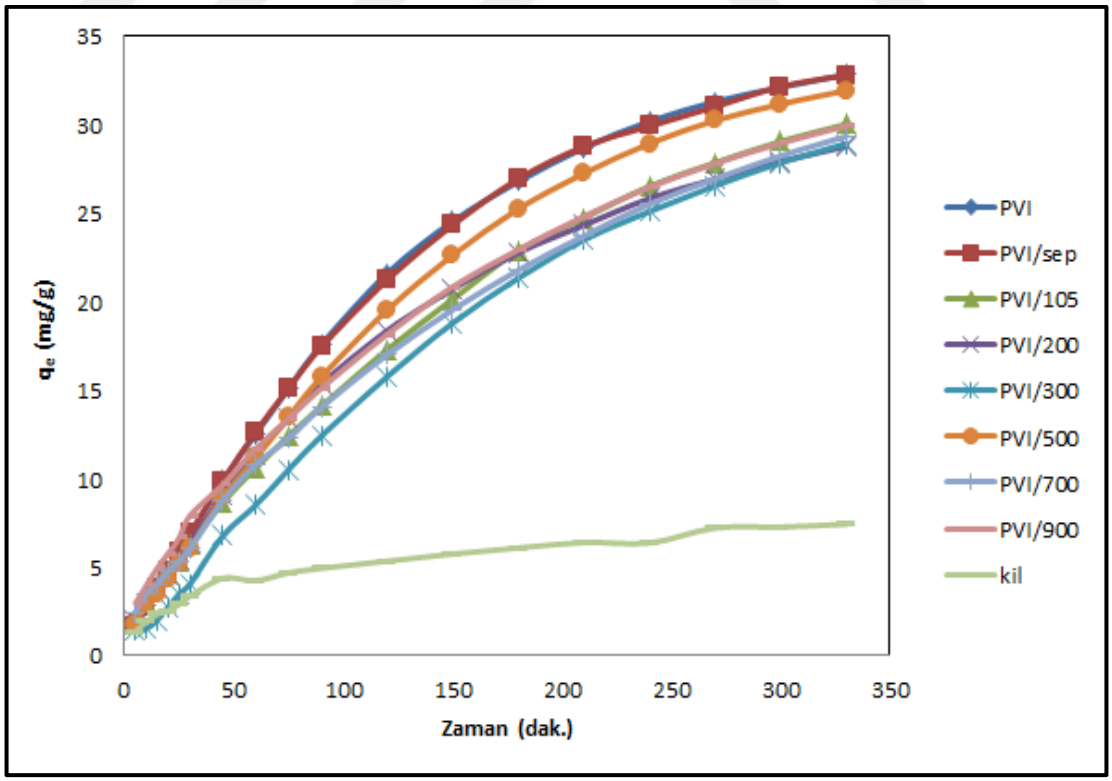
45	5	2,08	1,38	1,67	1,91	1,98	1,43	1,79	2,44	2,97
	10	2,85	1,93	2,72	3,08	2,78	1,54	2,94	3,50	3,98
	15	3,88	2,35	3,77	3,89	3,79	2,02	3,45	4,06	4,95
	20	4,82	2,56	4,79	4,64	4,59	2,76	4,29	4,80	5,78
	25	5,88	2,91	5,85	5,35	5,44	3,51	5,17	5,34	6,67
	30	6,84	3,38	6,95	6,24	6,43	4,07	6,08	6,06	7,93
	45	9,93	4,38	9,87	8,66	9,11	6,78	8,97	8,78	9,69
	60	12,54	4,25	12,67	10,62	11,39	8,52	11,19	10,82	11,71
	75	15,12	4,69	15,11	12,42	13,42	10,52	13,50	12,27	13,41
	90	17,58	4,94	17,45	14,09	15,35	12,41	15,76	14,04	15,12
	120	21,59	5,35	21,23	17,29	18,37	15,77	19,53	17,01	18,17
	150	24,54	5,75	24,35	20,14	20,73	18,80	22,64	19,55	20,85
	180	26,79	6,09	26,95	22,89	22,77	21,34	25,25	21,79	22,94
	210	28,71	6,39	28,78	24,74	24,33	23,50	27,26	23,73	24,83
	240	30,19	6,37	29,93	26,52	25,84	25,11	28,94	25,53	26,48
	270	31,31	7,22	31,03	27,87	26,93	26,56	30,25	26,95	27,82
	300	32,12	7,27	32,16	29,06	27,92	27,86	31,17	28,25	28,97
	330	32,84	7,43	32,82	30,03	28,79	28,94	31,94	29,36	29,94



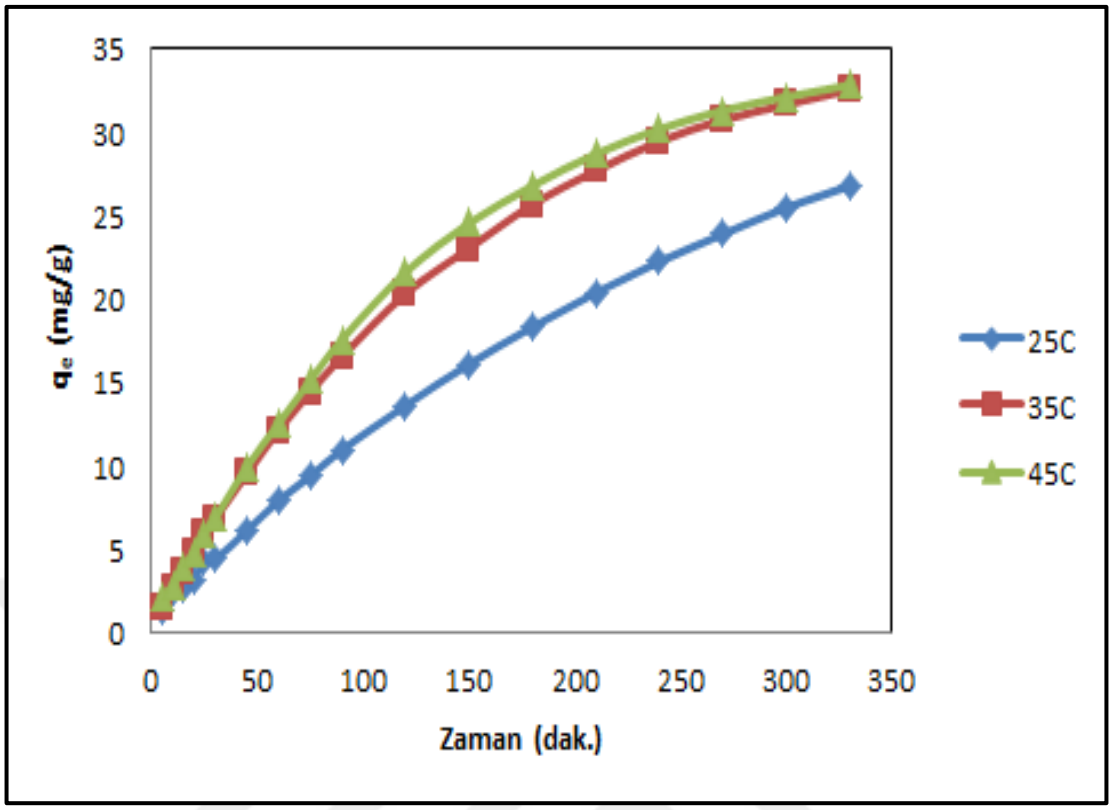
Şekil 3.26. 25 °C'de adsorbanların BY giderimi için adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.



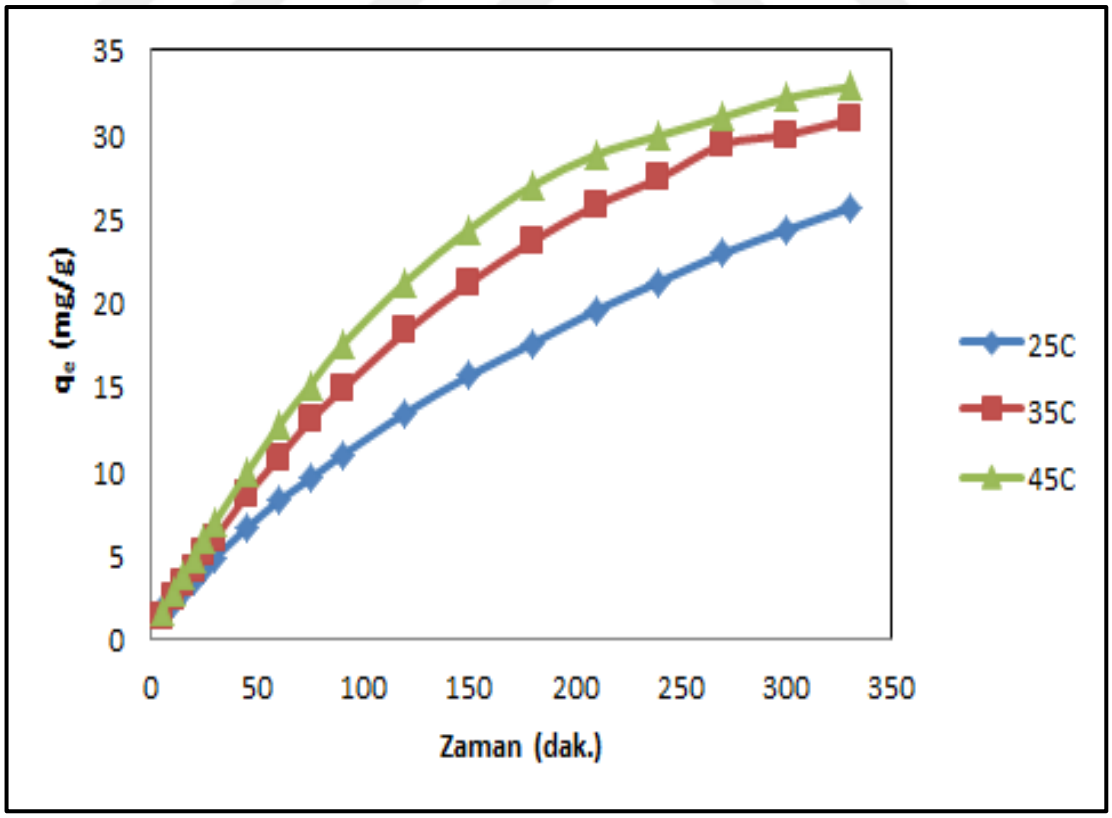
Şekil 3.27. 35 °C'de adsorbanların BY giderimi için adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.



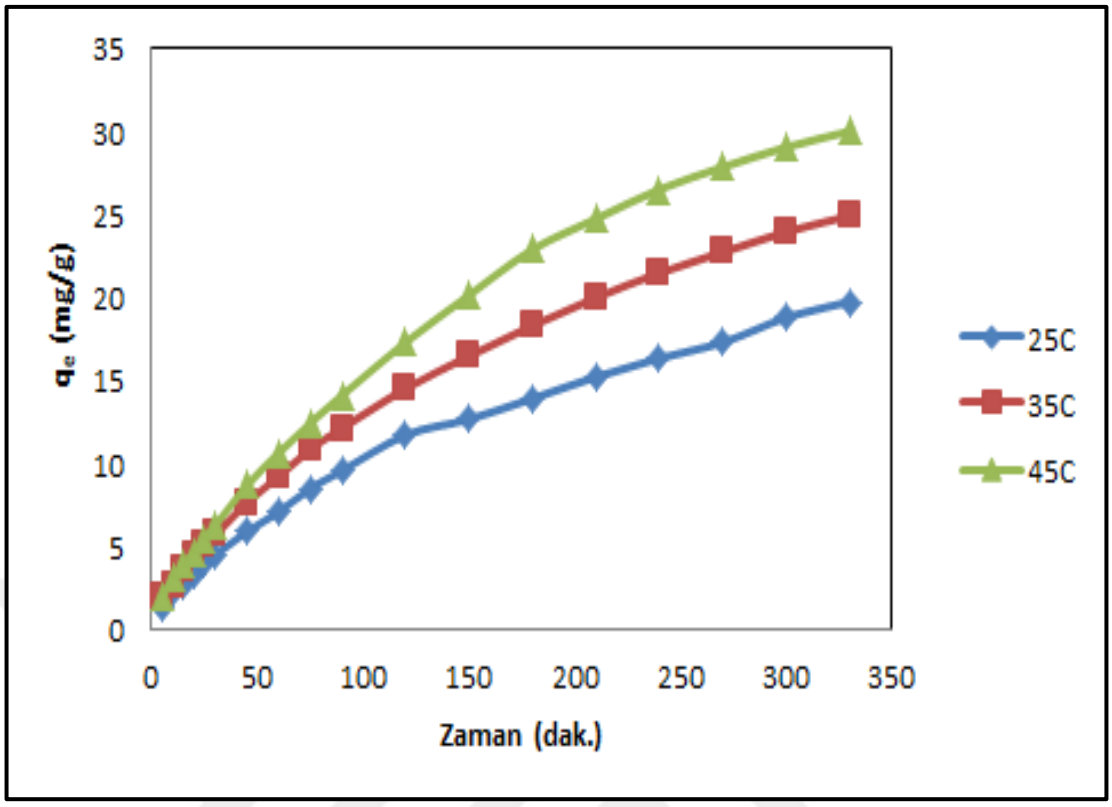
Şekil 3.28. 45 °C'de adsorbanların BY giderimi için adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.



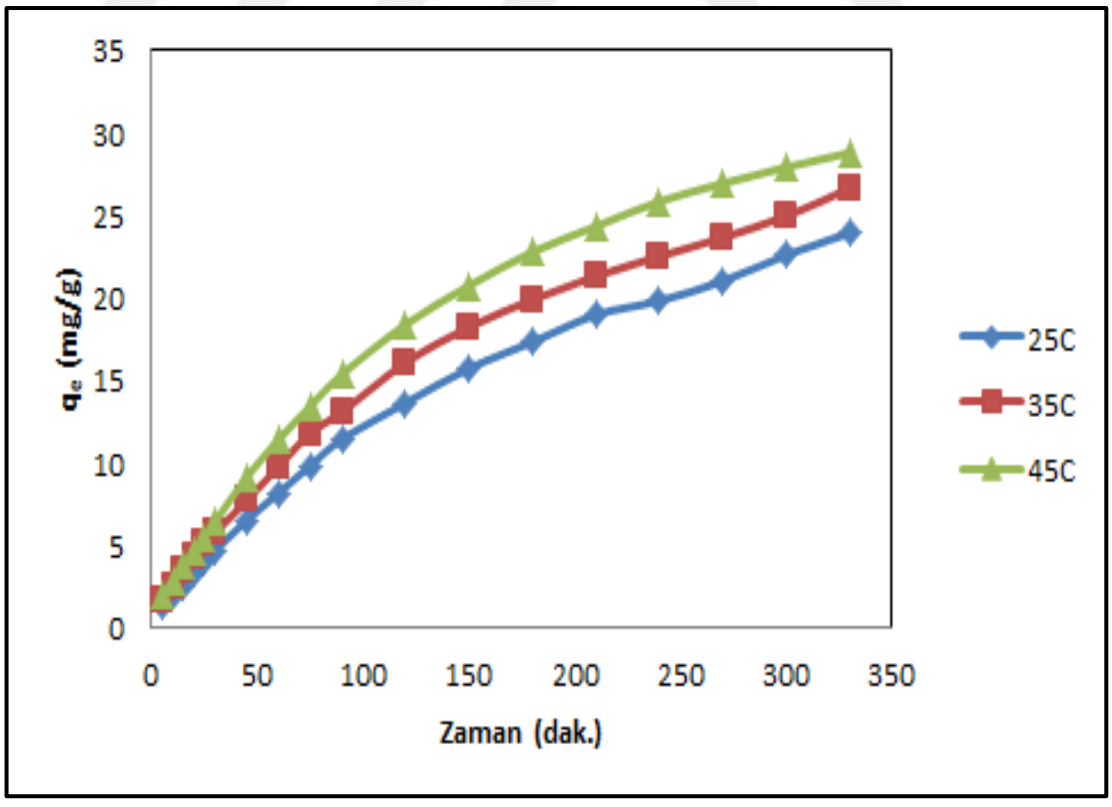
Şekil 3.29. PVI adsorbanı için adsorpsiyonun sıcaklık ile değişimi.



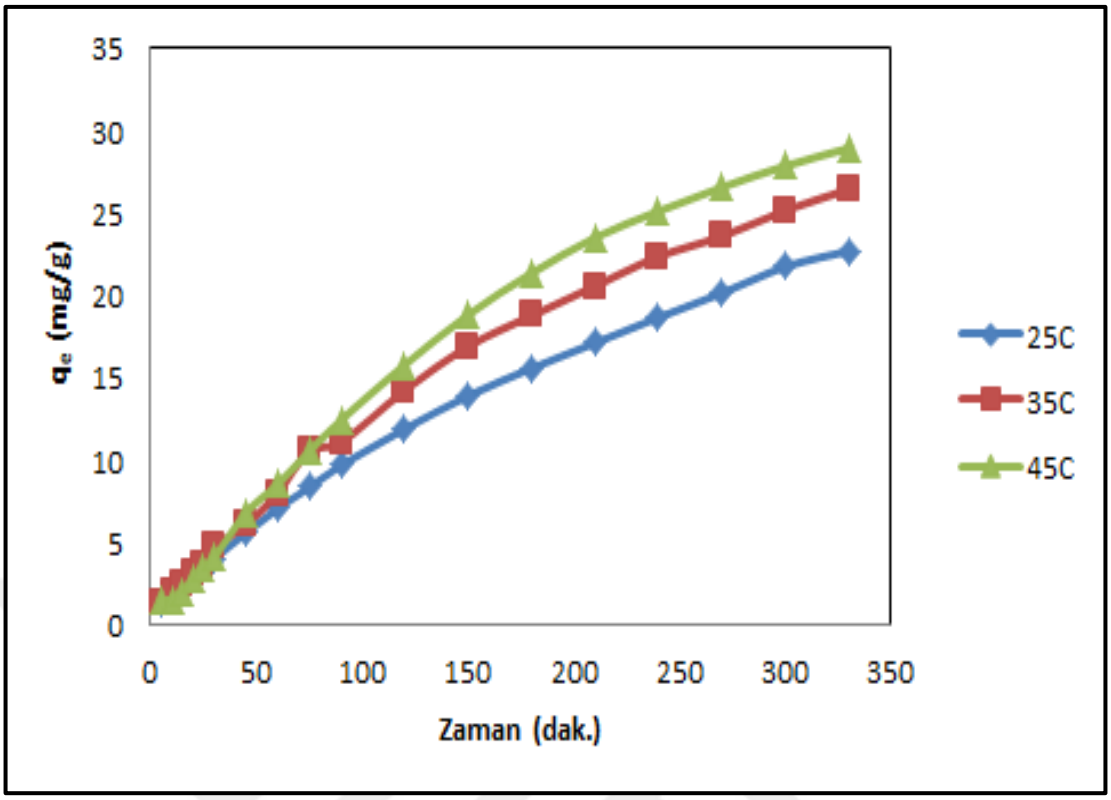
Şekil 3.30. Sep/PVI adsorbanı için adsorpsiyonun sıcaklık ile değişimi.



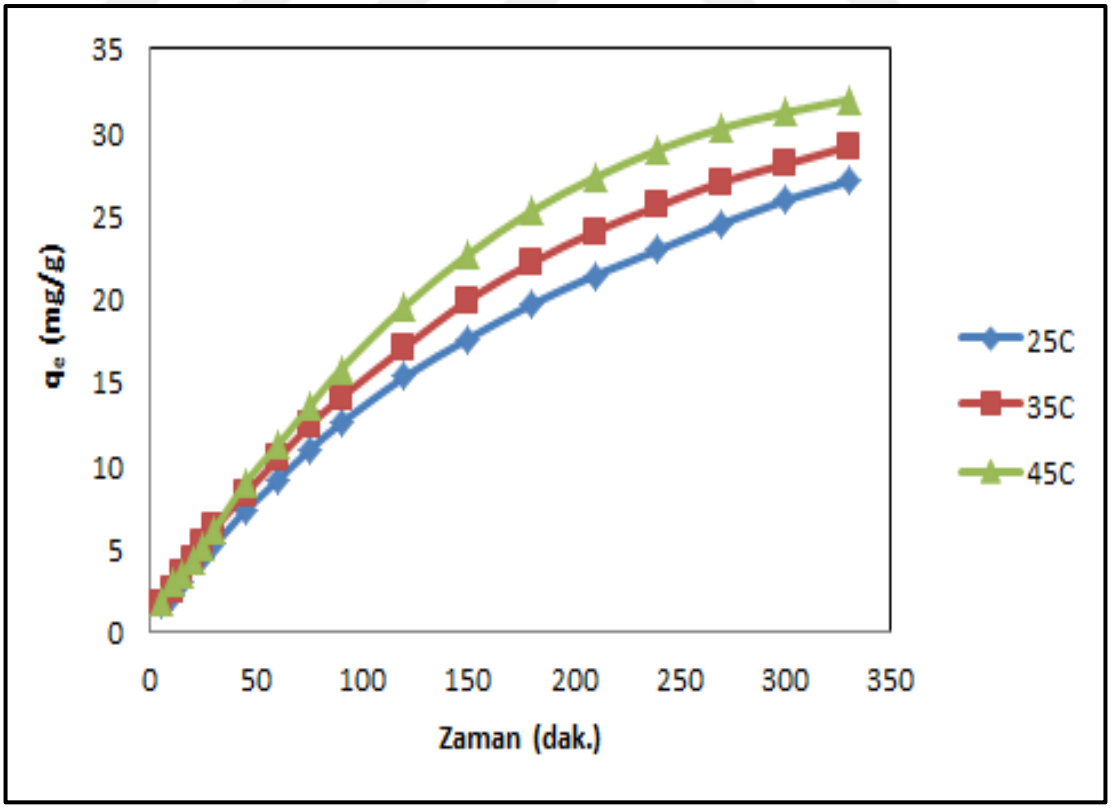
Şekil 3.31. Sep105/PVI adsorbanı için adsorpsiyonun sıcaklık ile değişimi.



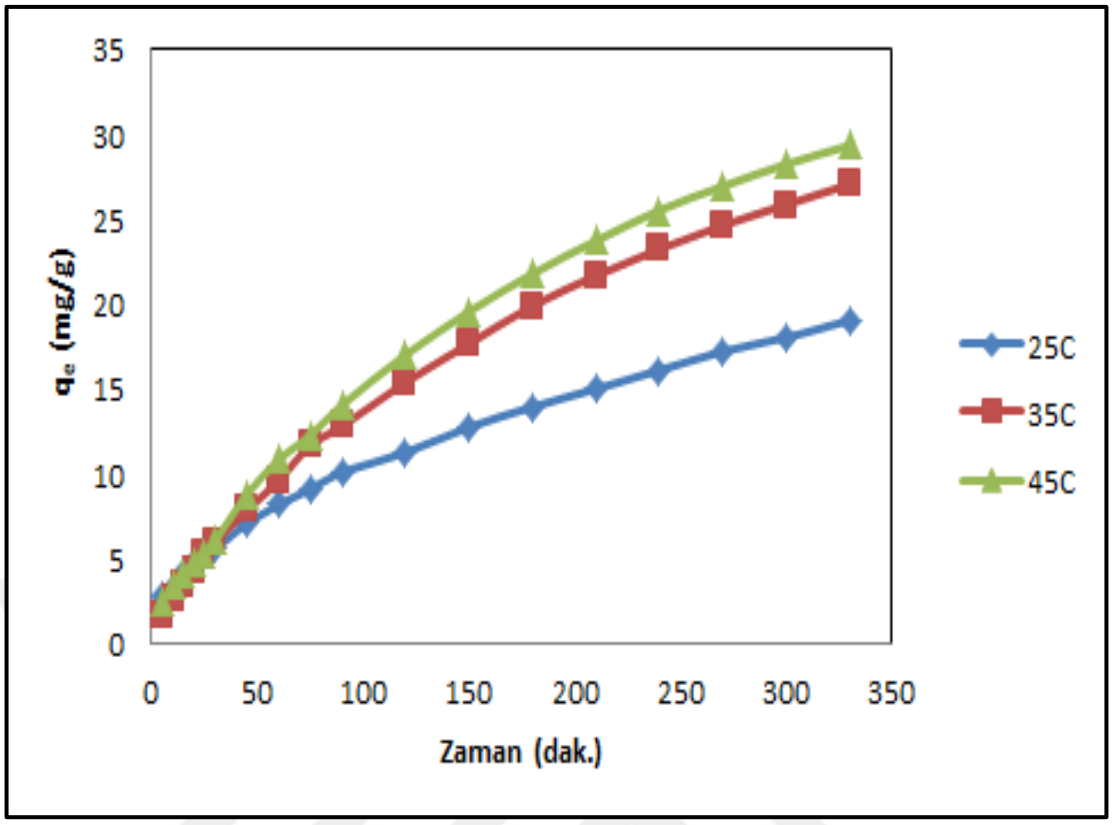
Şekil 3.32. Sep200/PVI adsorbanı için adsorpsiyonun sıcaklık ile değişimi.



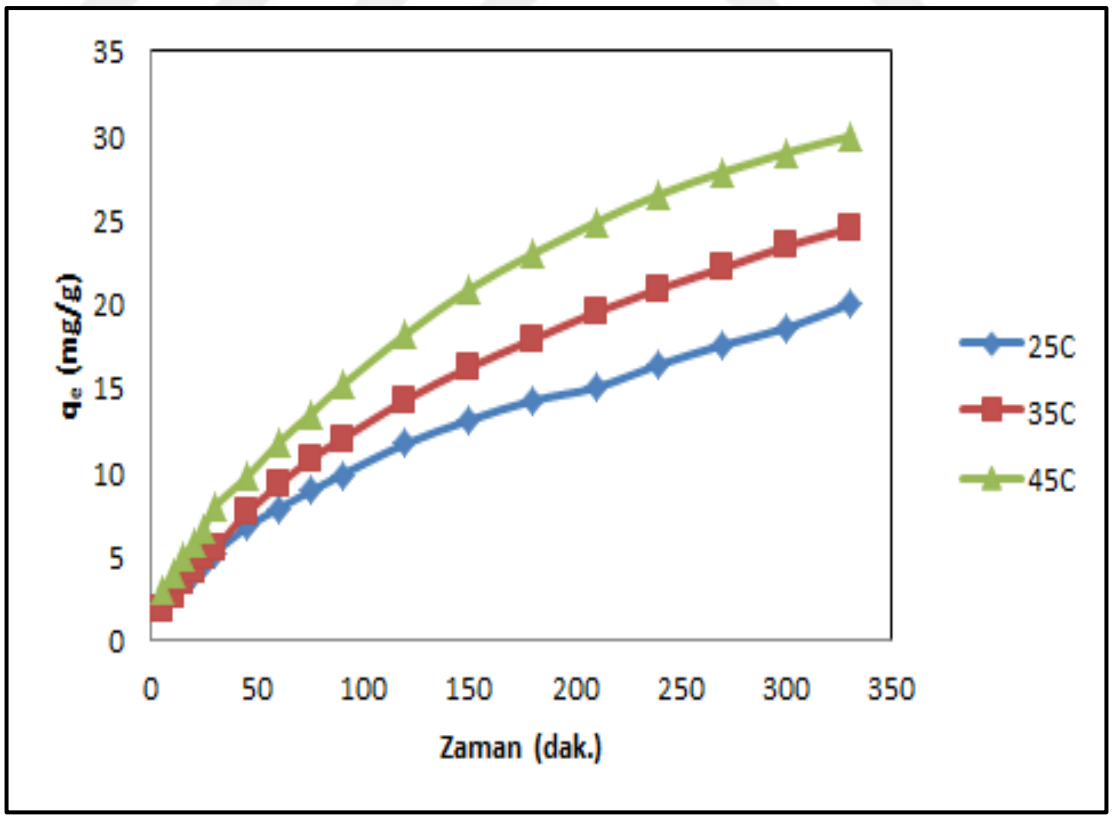
Şekil 3.33. Sep300/PVI adsorbanı için adsorpsiyonun sıcaklık ile değişimi.



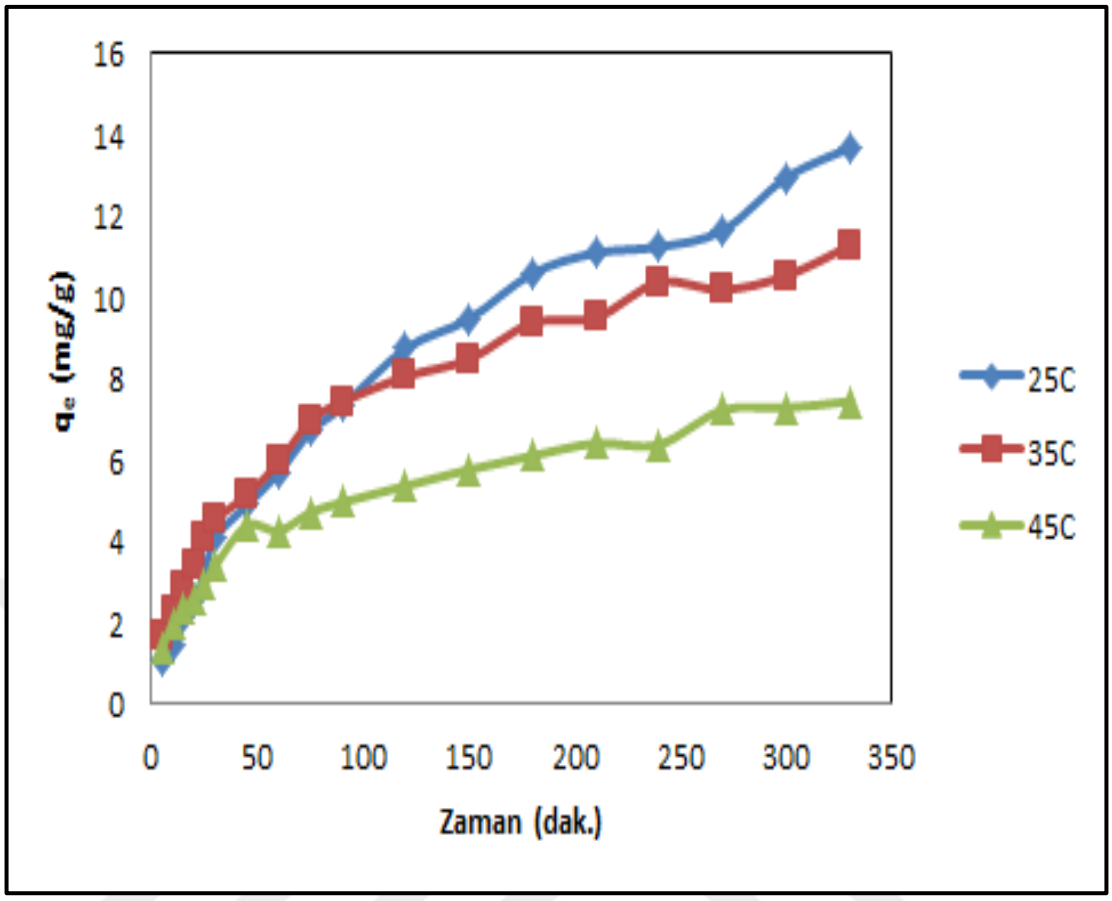
Şekil 3.34. Sep500/PVI adsorbanı için adsorpsiyonun sıcaklık ile değişimi.



Şekil 3.35. Sep700/PVI adsorbanı için adsorpsiyonun sıcaklık ile değişimi.



Şekil 3.36. Sep900/PVI adsorbanı için adsorpsiyonun sıcaklık ile değişimi.



Şekil 3.37. Sepiyolit adsorbanı için adsorpsiyonun sıcaklık ile değişimi.

3.4.5. Şişme deneyleri

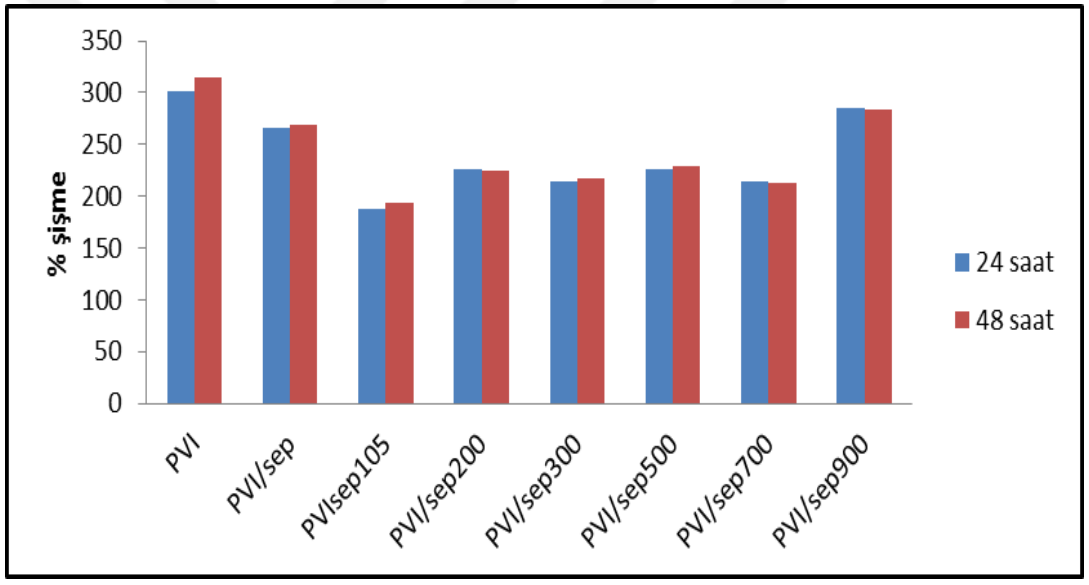
Sentezlenen hidrojellerin şişme kapasitelerinin belirlenebilmesi için izlenen yöntem şöyle özetlenebilir: kapaklı 50 mL'lik vida kapaklı plastik tüp içine başlangıçta kuru olan hidrojel örneği (1,0000 g) hassas terazi ile tartılarak konuldu. Üzerine 40 mL deiyonize su ilave edildi. Örnek; 25 ºC'de 24 ve 48 saat süresince izotermal su banyosunda bekletildi. Örnek sudan çıkarılıp, mavi bant filtre kâğıdı yardımıyla süzüldü ve tartıldı. Kuru ve ıslak hidrojellerin ağırlıkları kaydedilerek sudaki şişme kapasiteleri hesaplandı. Hidrojellerin denge şişme oranı Denklem 3.2 yardımıyla hesaplandı.

$$\text{Denge = şişme oranı} = [(m_2 - m_1)/m_1] \cdot 100 \qquad (3.2)$$

m_1 ve m_2 sırasıyla hidrojellerin şişmeden önceki ve sonraki ağırlık değerleridir. Şişme denemeleri sonucu elde edilen sonuçlar, Tablo 3.9. ve Şekil 3.38.'de verilmiştir.

Tablo 3.9. Adsorbanların 24 ve 48 saat sonunda şişme deneyine ait deneysel verileri.

Madde	1. deneme (24 saat)			2. deneme (48 saat)		
	m_{kuru}	$m_{ıslak}$	% şişme	m_{kuru}	$m_{ıslak}$	% şişme
PVI	0,0508	0,2042	301,97	0,0508	0,2104	314,17
Sep/PVI	0,0500	0,1830	266,00	0,0500	0,1842	268,40
Sep105/PVI	0,0509	0,1467	188,21	0,0509	0,1495	193,71
Sep200/PVI	0,0508	0,1659	226,57	0,0508	0,1648	224,41
Sep300/PVI	0,0508	0,1599	214,76	0,0508	0,1613	217,52
Sep500/PVI	0,0508	0,1660	226,77	0,0508	0,1674	229,53
Sep700/PVI	0,0509	0,1600	214,34	0,0509	0,1596	213,56
Sep900/PVI	0,0509	0,1957	284,48	0,0509	0,1951	283,30



Şekil 3.38. Adsorbanların deiyonize su ortamında 24 ve 48 saatlik şişme yüzdelerinin karşılaştırılması.

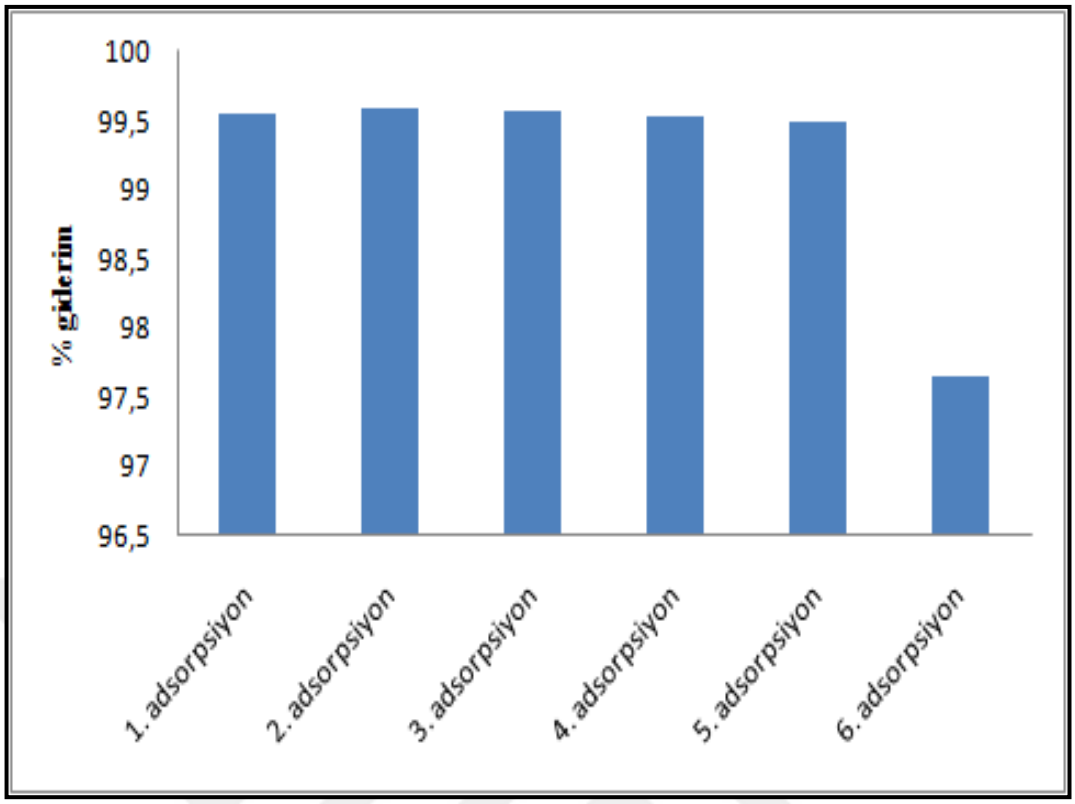
Bu çalışma kapsamında hazırlanan PVI, Sep/PVI ve Kalsine Sep/PVI kompozitleri çapraz bağlı hidrofilik bir yapıya sahiptir. Sulu ortamda çözünmezler fakat çapraz bağlayıcı miktarına ve ortamın hidrofilisitesine bağlı olarak yapılarına belirli oranda su alarak şişerler. Tablo 3.9. ve Şekil 3.38.'de görüldüğü gibi 24 saatin sonunda adsorbanlarda yüksek oranda şişme yüzdesi meydana geldiği ancak deneyin devamını izleyen 48 saatin sonucunda şişme yüzdesinde belirgin bir artış olmadığı belirlendi.

3.4.6. Tekrar kullanılabilirlik deneyleri

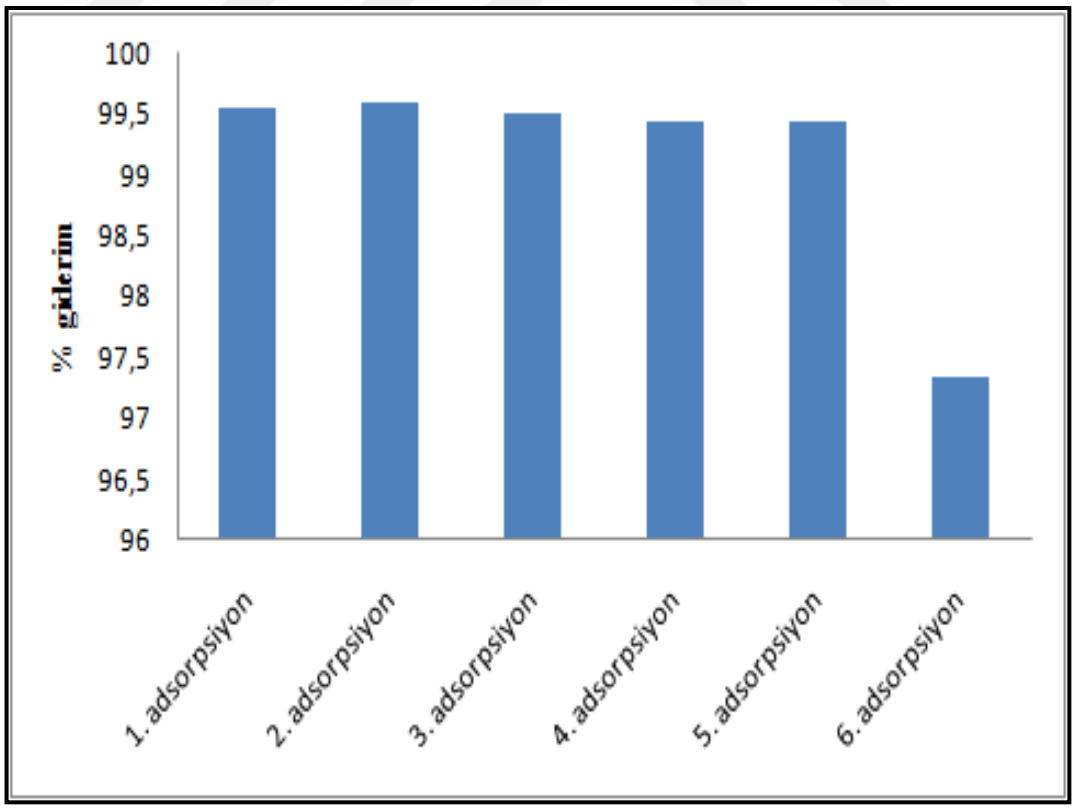
Çalışmada sentezlenen adsorbanların sepiyolit hariç Brilliant Yellow boyar maddesinin sulu çözeltilerden giderimi için rejenere edilerek tekrar kullanılması amacı ile gerçekleştirilen deneylerde edlde edilen % giderim verileri Tablo 3.10'da verilmiştir. Tablo 3.10 ve Şekil 3.39 – 3.48'den görüleceği gibi sentezlenen adsorbanlar 6. kez kullanıldığında adsorplama verimleri bir miktar azalmış, yine de %95'in altına düşmemiştir. Sepiyolit ise 2. adsorpsiyondan sonra verim kaybına uğramıştır.

Tablo 3.10.Adsorbanların tekrar kullanımı sonucu elde edilen % giderim değerleri (Temas süresi: 330dk; pH 9; Çözelti başlangıç derimi: 35 mg; Adsorban miktarı: 50 mg; Sıcaklık: 25 ^{0}C).

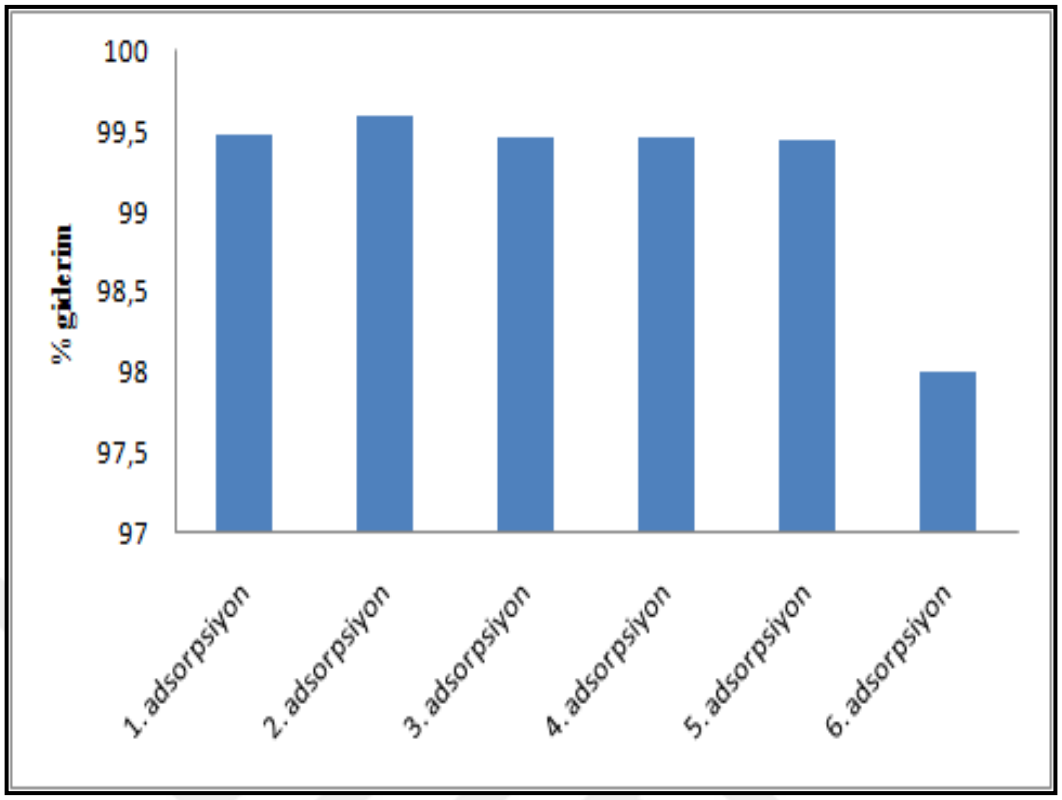
Adsorpsiyon Sayısı	%Giderim								
	PVI	Sep	Sep/ PVI	Sep105/ PVI	Sep200/ PVI	Sep300/ PVI	Sep500/ PVI	Sep700/ PVI	Sep900/ PVI
1	99,54874	43,51559	99,54307	99,48631	99,51469	99,48914	99,49198	99,46644	99,53739
2	99,59252	34,04166	99,59537	99,58967	99,66091	99,62387	99,63527	99,51559	99,58112
3	99,56331	32,65219	99,5188	99,45761	99,54662	99,49099	99,54105	99,52437	99,5494
4	99,53264	12,32974	99,43129	99,46789	99,48197	99,44255	99,47071	99,44255	99,47915
5	99,48946	8,254737	99,43812	99,44383	99,52654	99,48376	99,51798	99,49517	99,52369
6	97,64824	3,746662	97,35148	97,99821	95,45887	98,91091	97,88622	99,16849	99,15449



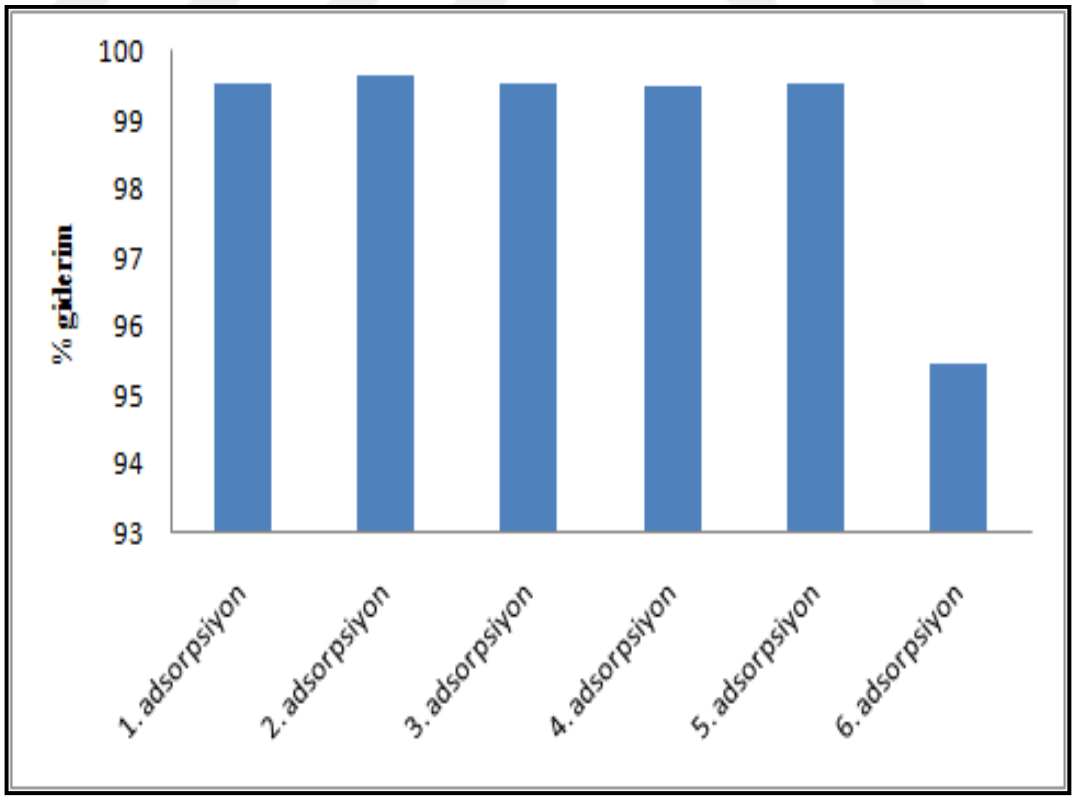
Şekil 3.39. PVI adsorbanı için tekrar kullanılabilirliğine ait % giderim grafiği.



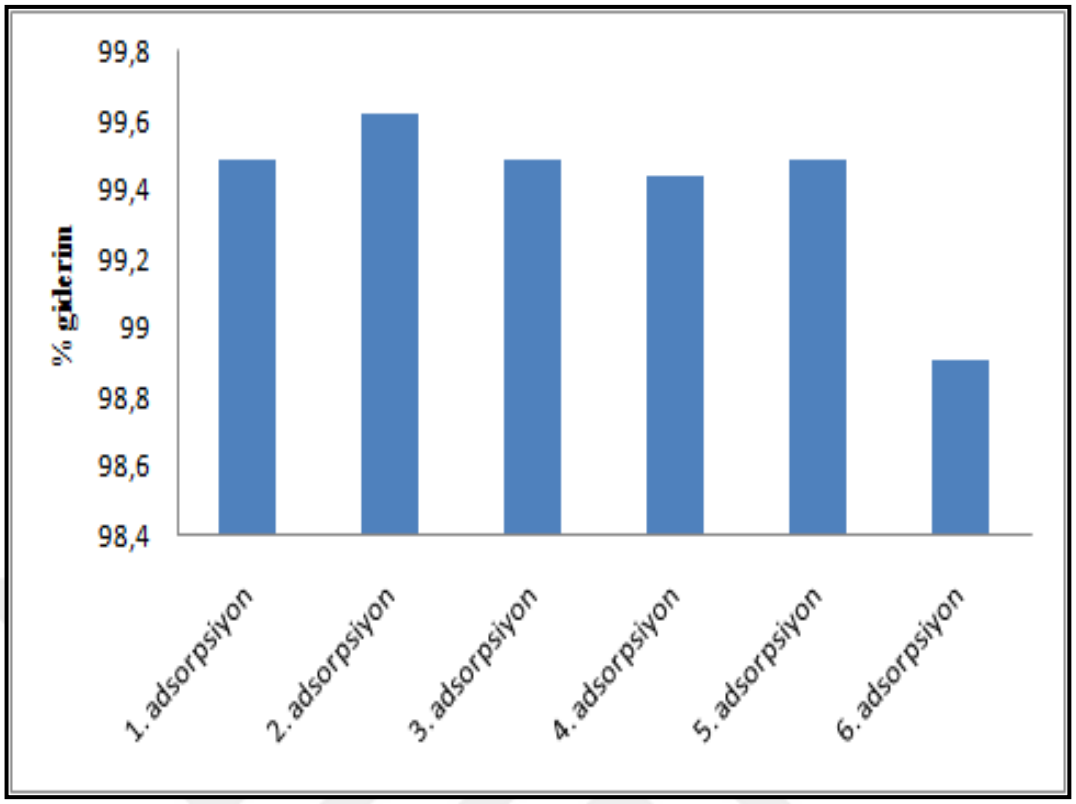
Şekil 3.40. Sep/PVI adsorbanı için tekrar kullanılabilirliğine ait % giderim grafiği.



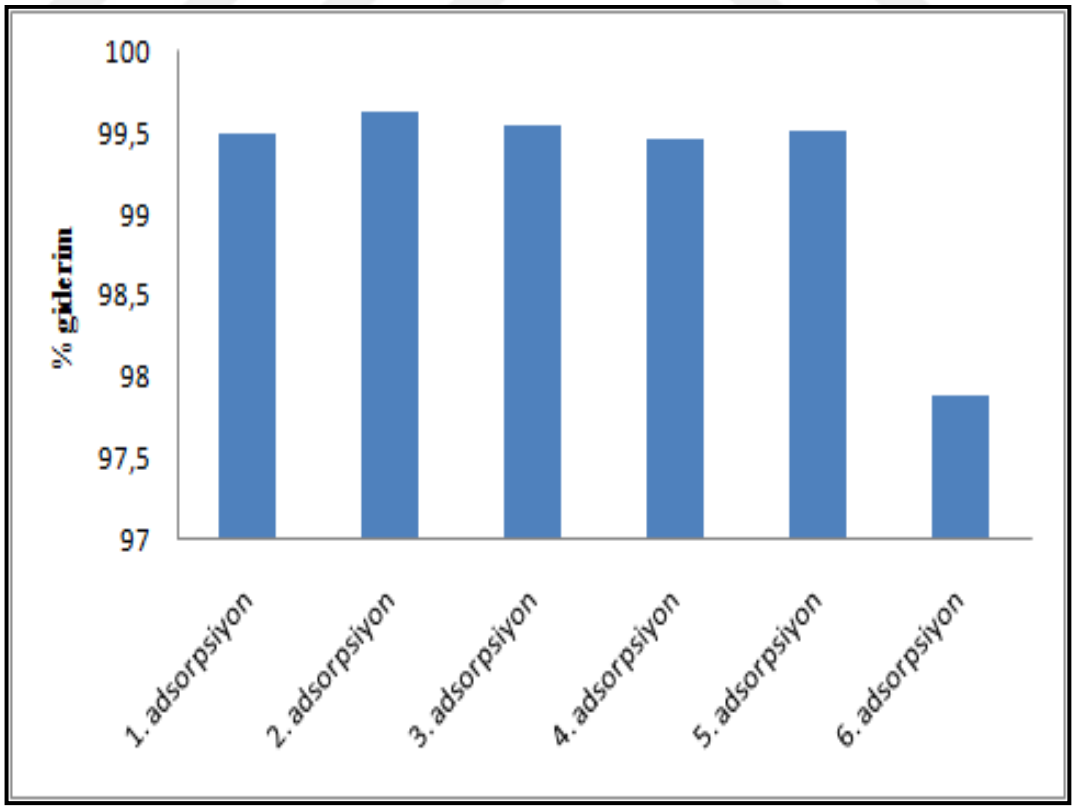
Şekil 3.41. Sep105/PVI adsorbanı için tekrar kullanılabilirliğine ait % giderim grafiği.



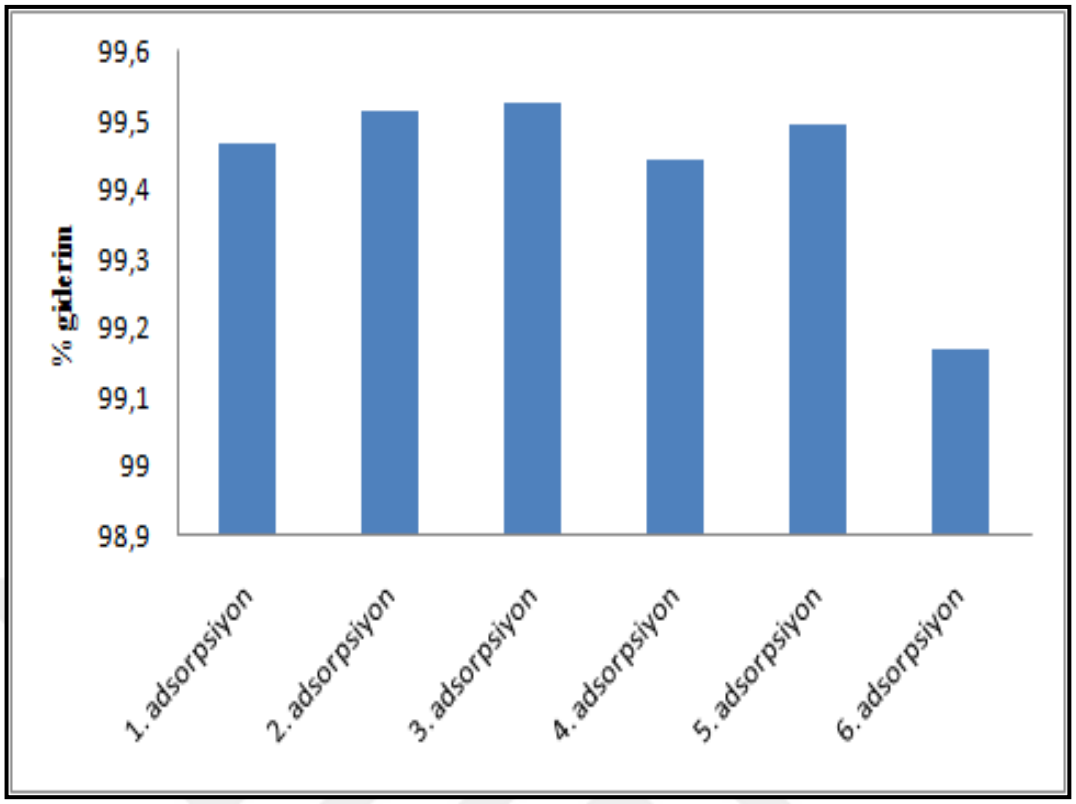
Şekil 3.42. Sep200/PVI adsorbanı için tekrar kullanılabilirliğine ait % giderim grafiği.



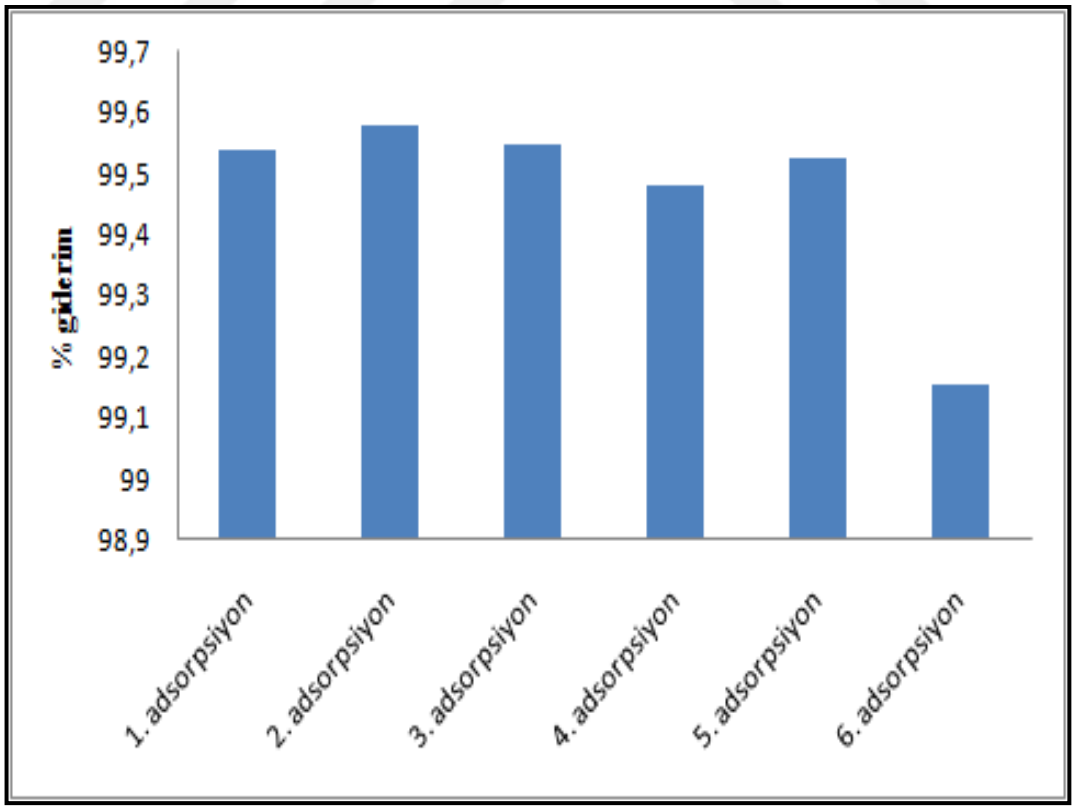
Şekil 3.43. Sep300/PVI adsorbanı için tekrar kullanılabilirliğine ait % giderim grafiği.



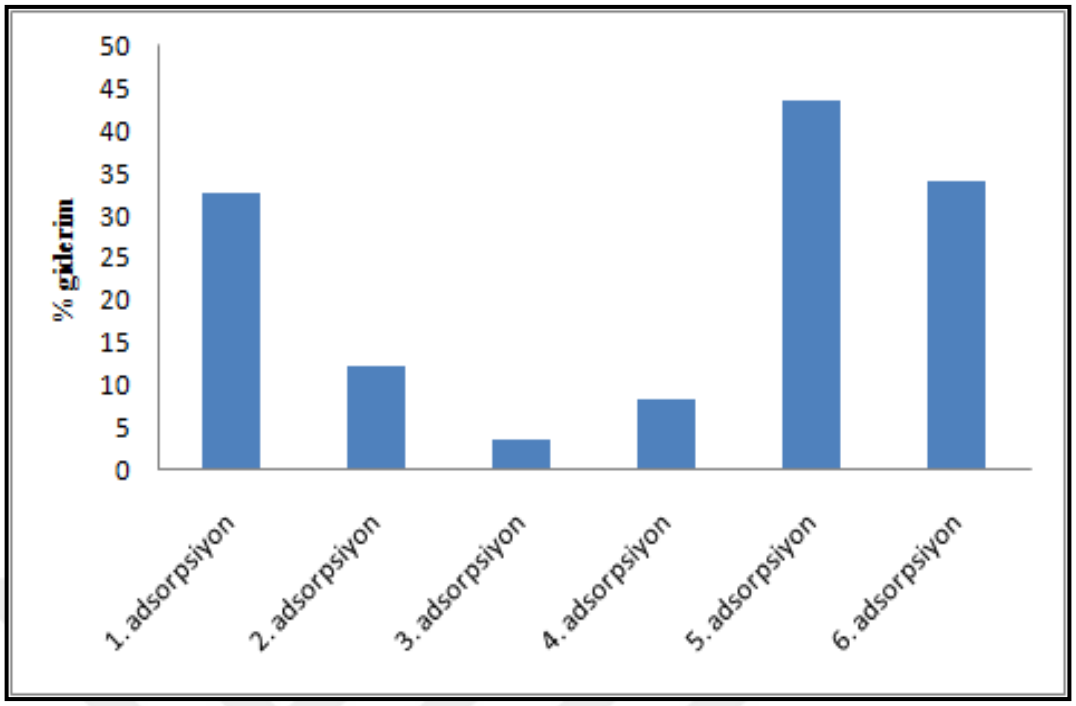
Şekil 3.44. Sep500/PVI adsorbanı için tekrar kullanılabilirliğine ait % giderim grafiği.



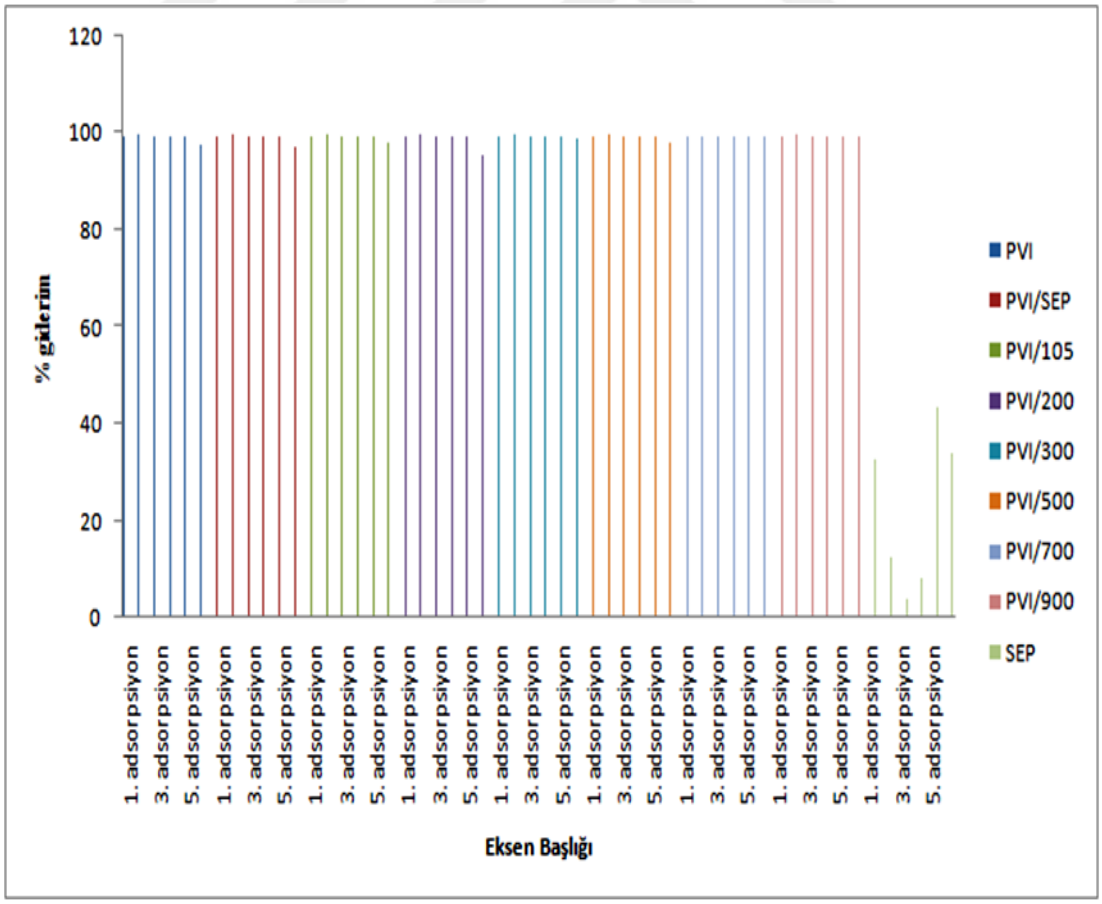
Şekil 3.45. Sep700/PVI adsorbanı için tekrar kullanılabilirliğine ait % giderim grafiği.



Şekil 3.46. Sep900/PVI adsorbanı için tekrar kullanılabilirliğine ait % giderim grafiği.



Şekil 3.47. Sepiyolit adsorbanı için tekrar kullanılabilirliğine ait % giderim grafiği.



Şekil 3.48. Adsorbanların tekrar kullanılabilirliklerinin karşılaştırılması için % giderim grafiği.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

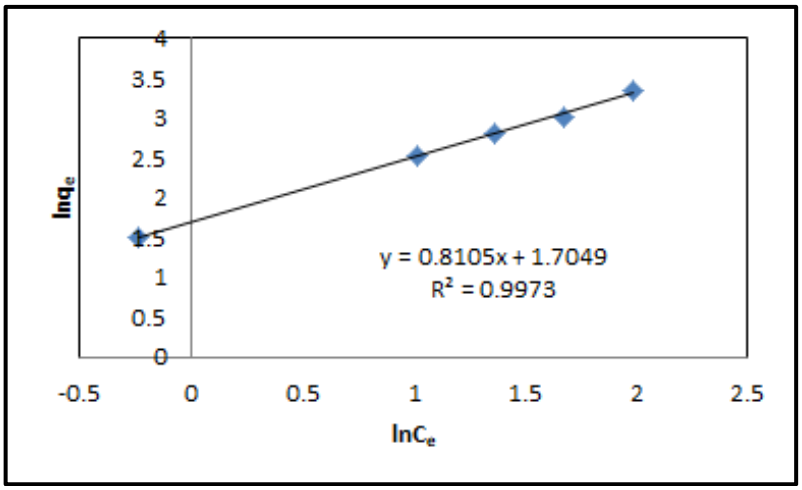
4.1 Adsorpsiyon İzotermleri

Langmuir ve Freundlich izoterm eşitlikleri elde edilen adsorpsiyon denge verilerine uygulandı ve Adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uyduğu belirlendi. Langmuir ve Freundlich izotermleri için hesaplanan parametreler, Tablo 4.1'de verilmiştir.

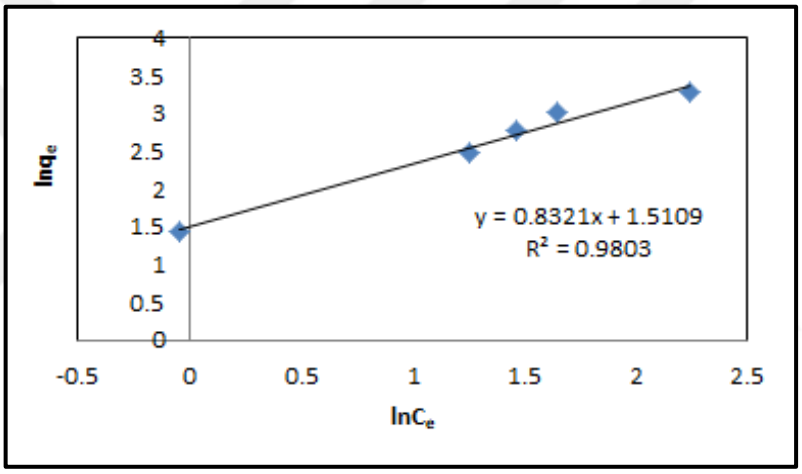
Tablo 4.1. Langmuir ve Freundlich izotermlerininin hesaplanan parametrelerine ait verileri.

Adsorban	İzoterm					
	Langmuir			Freundlich		
	q_m	K_L	R^2	n	K_F	R^2
PVI	76,92	0,074	0,817	1,23	5,496	0,997
Sep/PVI	71,43	0,066	0,770	1,20	4,527	0,980
Sep105/PVI	38,46	0,113	0,887	1,48	4,302	0,999
Sep200/PVI	26,64	0,236	0,874	1,99	5,624	0,937
Sep300/PVI	166,67	0,037	0,160	1,08	3,418	0,971
Sep500/PVI	83,33	0,061	0,807	1,17	4,879	0,985
Sep700/PVI	29,41	0,233	0,753	1,23	7,163	0,918
Sep900/PVI	47,62	0,075	0,838	1,32	3,622	0,968
Sepiyolit	14,28	0,106	0,953	1,99	2,158	0,998

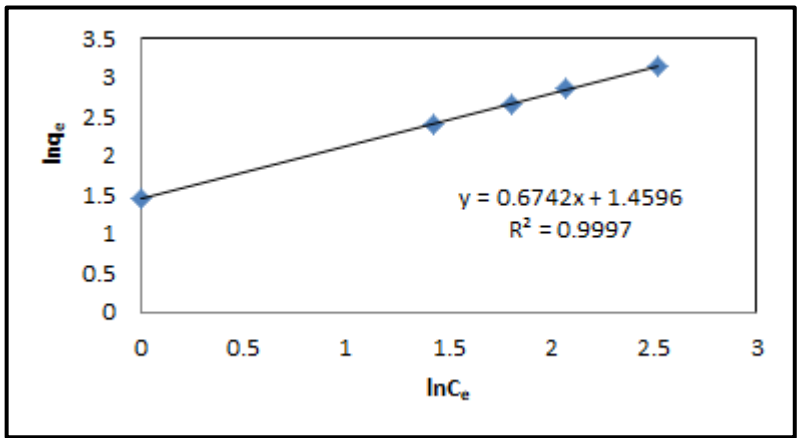
Tablo 4.1'den görüldüğü gibi Langmuir adsorpsiyon izotermi için belirlenmiş kolerasyon katsayıları 0,160-0,953 aralığında değişmektedir vedeneysel sonuçlarla iyi bir şekilde uyuşmadığı görülmektedir. Langmuir izotermi adsorpsiyonu çok güçlü homojen yüzeylerde tarif eder. Elde edilen sonuçlar sentezlenen adsorbanların yüzeylerinin heterojen olduğunu göstermiştir. Freundlich izotermi için Tablo 4.1'den hesaplanan kolerasyon katsayılarının 0,918-0,999 aralığında değişmesi Freundlich adsorpsiyon izoterminin deneysel verilerle çok iyi uyuştuğunu göstermektedir. Freundlich izoterm eşitliğindeki n parametresi adsorban yüzeyindeki aktif yerleri, adsorbanların düşük enerjili heterojenliği ile açıklar. Bu değer aynı zamanda adsorpsiyon yoğunluğudur ve değerin 1 ile 10 arasında oluşu iyi bir adsorpsiyona işarettir. Adsorbanlar için bulunan n değerleri 1,172-1,996 arasındadır. n değerlerinin 1-10 arasında olması boyar madde iyonlarının adsorban yüzeyine adsorpsiyonlarının istemli ve fiziksel bir süreç olduğunun kanıtıdır. PVI, Sep/PVI, kalsine Sep/PVI kompozitleri ve Sepiyolit için Freundlich izoterm eğrileri grafiklerde gösterilmiştir.



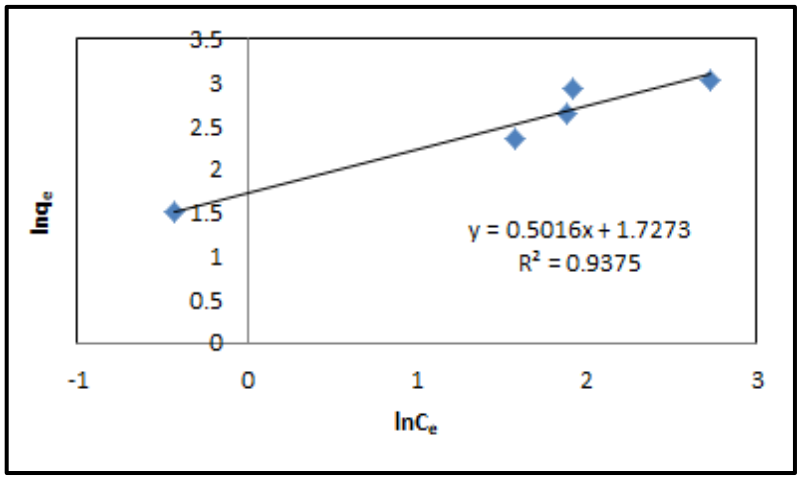
Şekil 4.1. PVI adsorbanı için Freundlich izotermi eğrisini veren lnqe' ye karşılık lnCe grafiği.



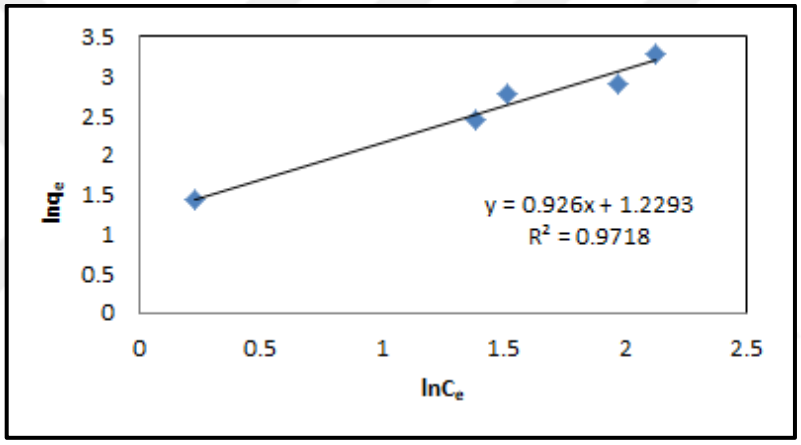
Şekil 4.2. Sep/PVI adsorbanı için Freundlich izotermi eğrisini veren lnqe' ye karşılık lnCe grafiği.



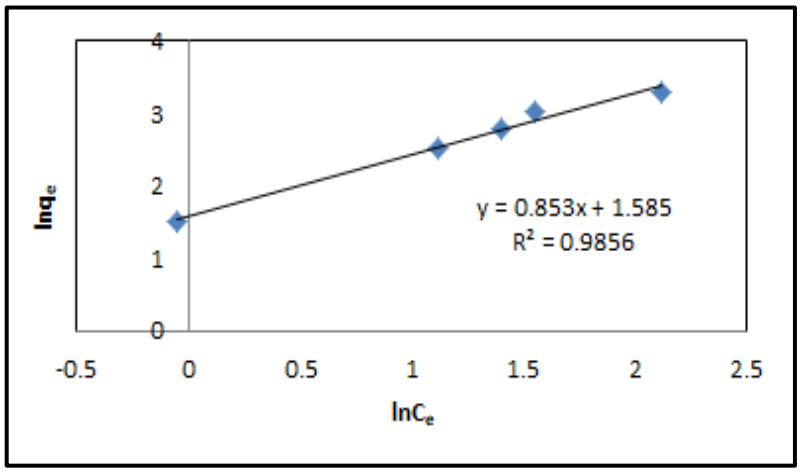
Şekil 4.3. Sep105/PVI adsorbanı için Freundlich izotermi eğrisini veren lnqe' ye karşılık lnCe grafiği.



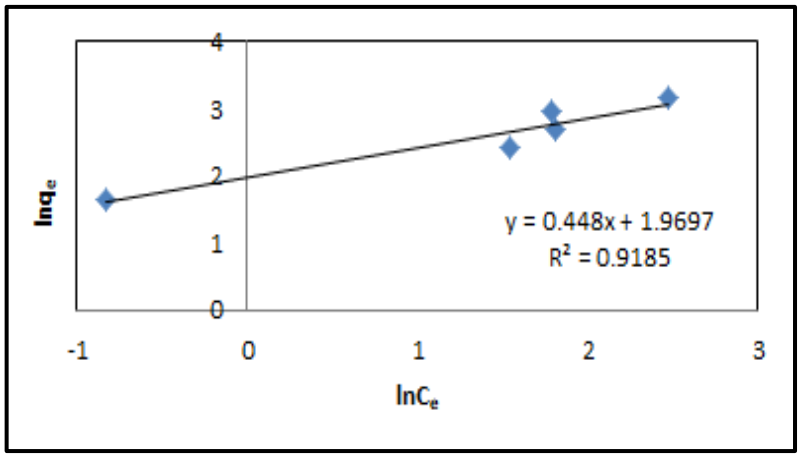
Şekil 4.4. Sep200/PVI adsorbanı için Freundlich izotermi eğrisini veren lnqe' ye karşılık lnCe grafiği.



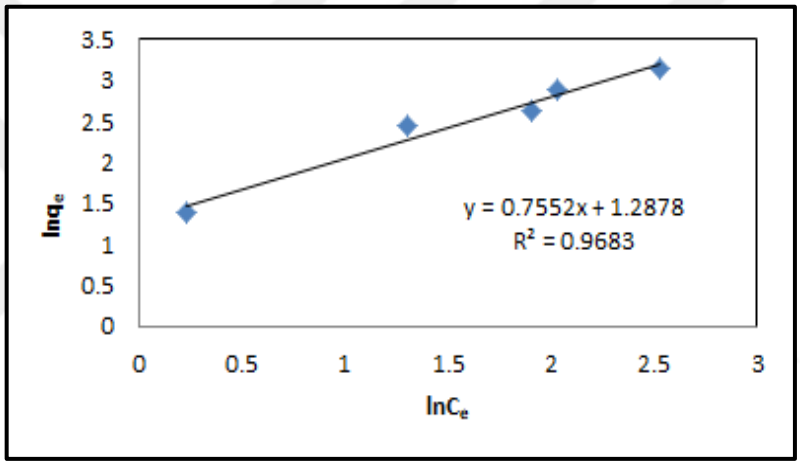
Şekil 4.5. Sep300/PVI adsorbanı için Freundlich izotermi eğrisini veren lnqe' ye karşılık lnCe grafiği.



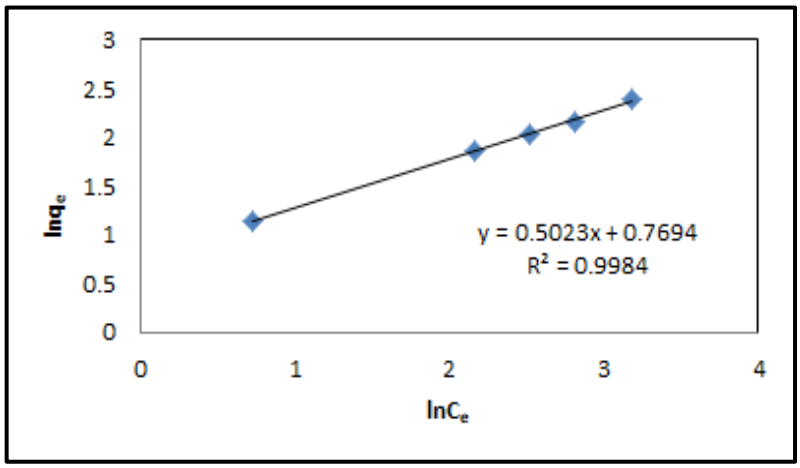
Şekil 4.6. Sep500/PVI adsorbanı için Freundlich izotermi eğrisini veren lnqe' ye karşılık lnCe grafiği.



Şekil 4.7. Sep700/PVI adsorbanı için Freundlich izotermi eğrisini veren lnqe' ye karşılık lnCe grafiği.



Şekil 4.8. Sep900/PVI adsorbanı için Freundlich izotermi eğrisini veren lnqe' ye karşılık lnCe grafiği.



Şekil 4.9. Sepiyolit adsorbanı için Freundlich izotermi eğrisini veren lnqe' ye karşılık lnCe grafiği.

4.2. Adsorpsiyon Kinetikleri

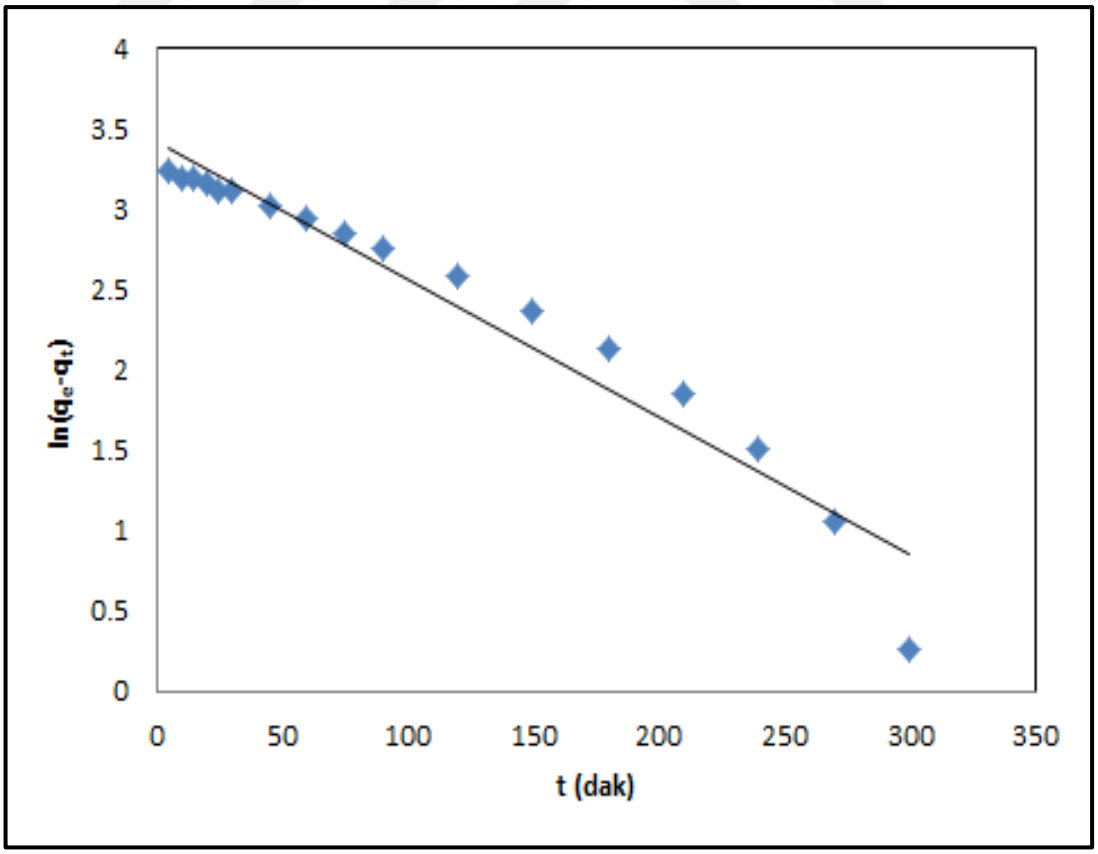
Yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe kinetik eşitlikleri adsorpsiyonun zamana bağımlılığını veren verilere uygulandı ve adsorpsiyon işleminin yalancı birinci mertebe kinetik modele uyduğu belirlendi. Yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe kinetik modelleri için hesaplanan parametreler Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Adsorpsiyon işlemi için hesaplanan kinetik model parametreleri.

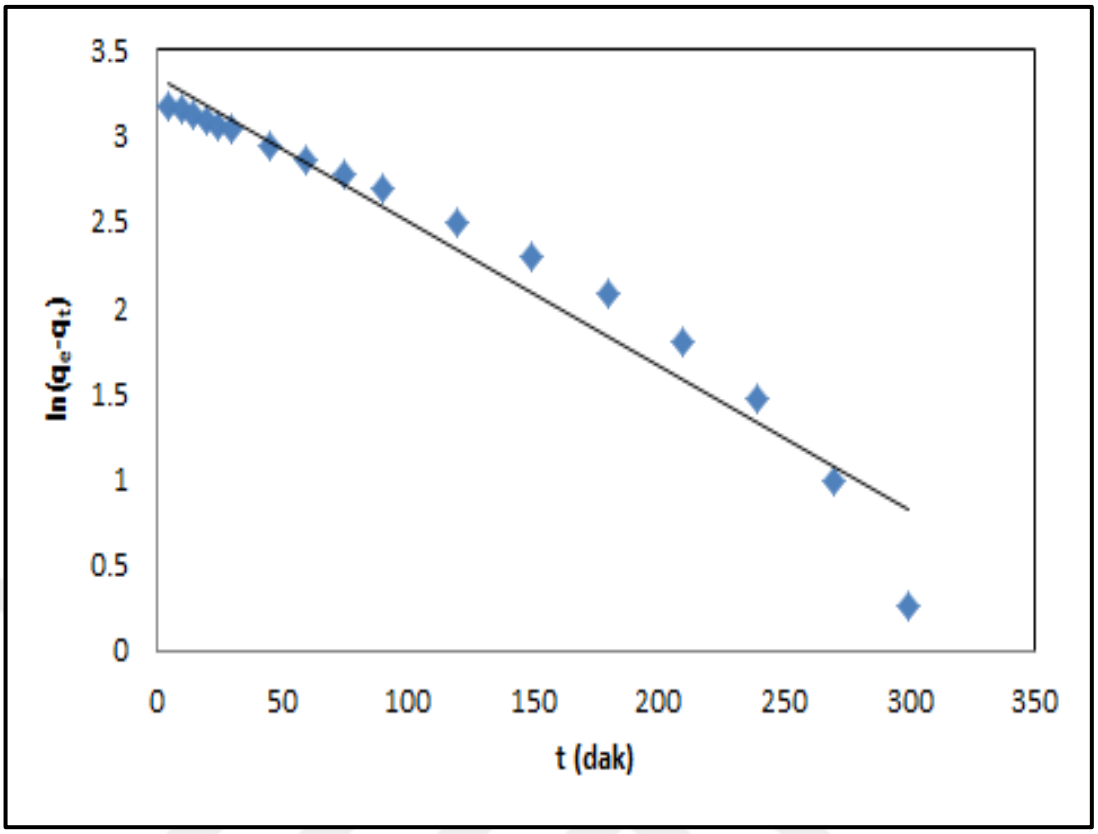
Parametreler				Kinetik Modeller						
				Yalancı Birinci Derece Kinetik			Yalancı İkinci Derece Kinetik			
T (°C)	pH	Adsorban	Co (mg/l)	k_1	q_e(hesaplanan)	R^2	k_2	q_e (hesaplanan)	R^2	q_e (deneysel)
25	9	PVI	35,59	0,008	30,48	0,944	0,004	45,45	0,907	26,78
		Sep/PVI		0,008	28,36	0,948	0,005	40,00	0,921	25,61
		Sep105/PVI	35,12	0,008	20,39	0,949	0,007	27,03	0,964	19,74
		Sep200/PVI		0,008	25,51	0,971	0,005	37,04	0,974	23,93
		Sep300/PVI	35,38	0,008	25,71	0,931	0,004	38,46	0,932	22,69
		Sep500/PVI		0,009	30,05	0,957	0,005	41,67	0,968	27,30
		Sep700/PVI	35,91	0,008	17,98	0,964	0,012	22,22	0,958	19,05
		Sep900/PVI		0,007	19,20	0,973	0,009	24,39	0,955	19,96
		Sepiyolit		0,008	13,04	0,961	0,009	17,24	0,985	13,67
35	9	PVI	35,61	0,010	37,79	0,969	0,005	55,56	0,995	32,54
		Sep/PVI	35,56	0,010	36,71	0,956	0,004	52,63	0,988	30,87
		Sep105/PVI		0,009	26,79	0,956	0,007	34,48	0,966	24,92
		Sep200/PVI	35,94	0,008	21,98	0,987	0,006	38,46	0,982	26,64
		Sep300/PVI		0,008	29,84	0,960	0,004	47,62	0,941	26,44
		Sep500/PVI	35,53	0,009	32,66	0,967	0,005	45,45	0,978	29,13
		Sep700/PVI		0,009	29,34	0,964	0,006	40,00	0,971	27,07
		Sep900/PVI	35,63	0,008	25,89	0,961	0,007	33,33	0,968	24,46
		Sepiyolit		0,008	9,107	0,984	0,018	12,50	0,990	11,27

Tablo 4.2.(Devam) Adsorpsiyon işlemi için hesaplanan kinetik model parametreleri.

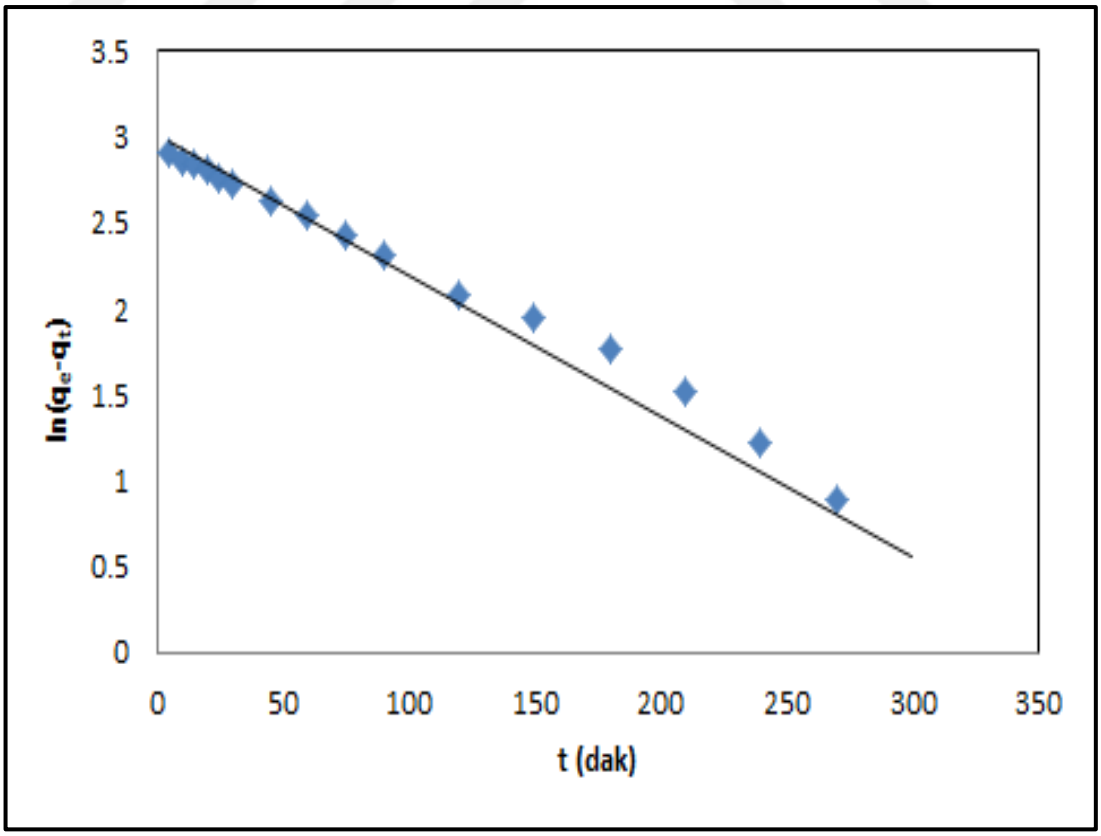
45	9	PVI	35,45	0,011	38,44	0,975	0,006	52,63	0,974	32,84
		Sep/PVI		0,001	38,44	0,969	0,005	52,63	0,987	32,22
		Sep105/PVI		0,010	34,09	0,959	0,006	45,45	0,961	30,03
		Sep200/PVI		0,010	31,75	0,974	0,006	43,48	0,982	28,79
		Sep300/PVI		0,009	31,69	0,959	0,002	71,43	0,804	28,94
		Sep500/PVI		0,011	38,13	0,963	0,005	52,63	0,961	31,94
		Sep700/PVI		0,009	32,17	0,959	0,006	41,67	0,948	29,36
		Sep900/PVI		0,009	31,98	0,961	0,008	40,00	0,963	29,94
		Sepiyolit		0,001	6,22	0,912	0,002	8,06	0,986	7,43



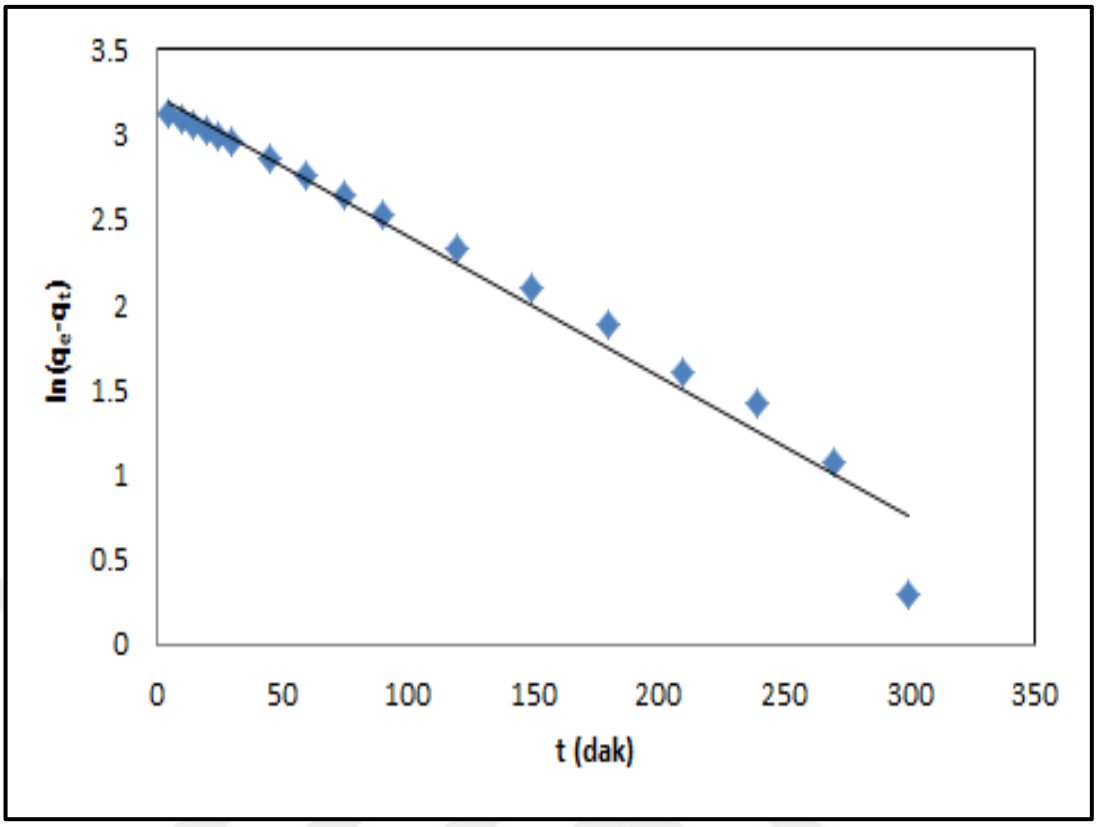
Şekil 4.10. PVI adsorbanı için 25 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği.



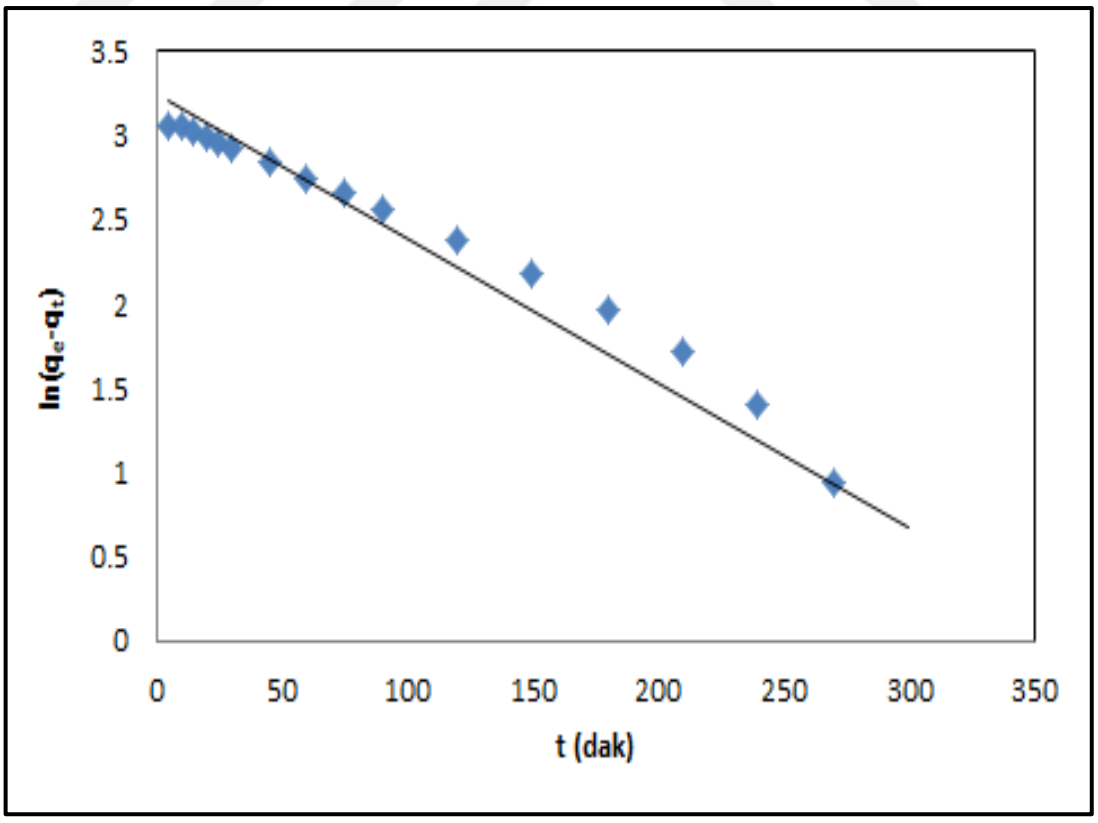
Şekil 4.11. Sep/PVI adsorbanı için 25 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği.



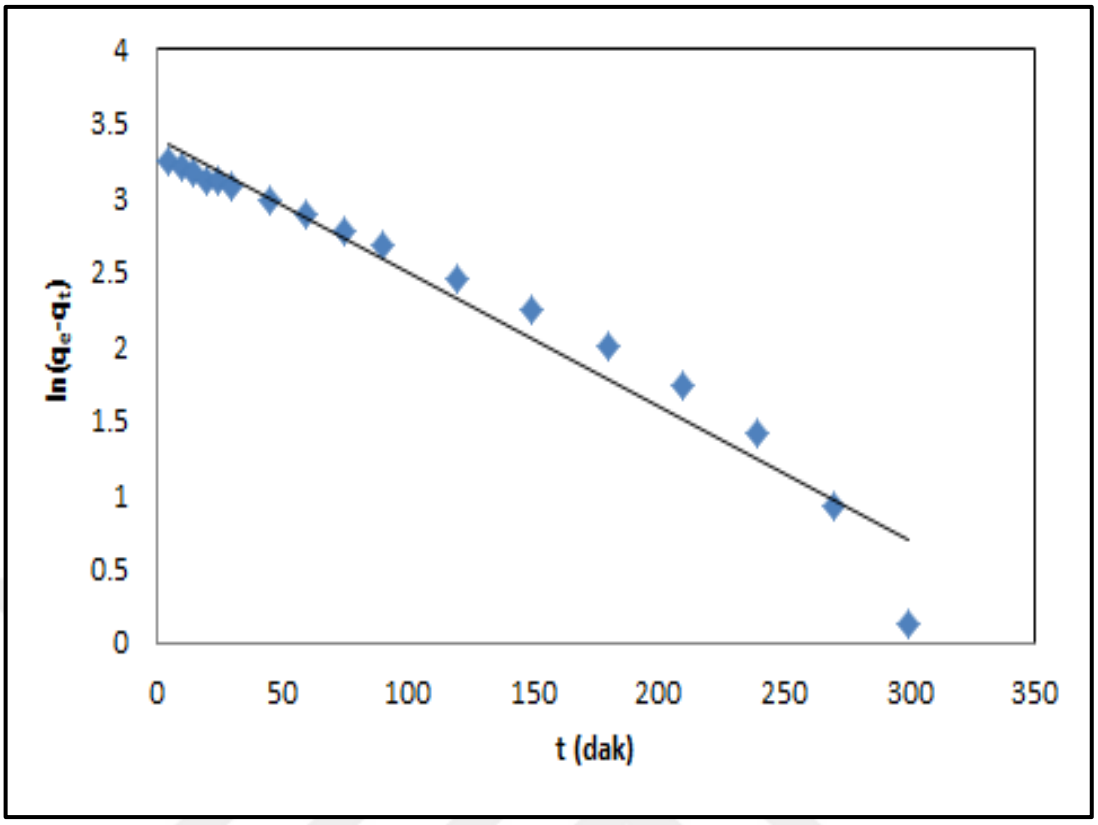
Şekil 4.12. Sep105/PVI adsorbanı için 25 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği.



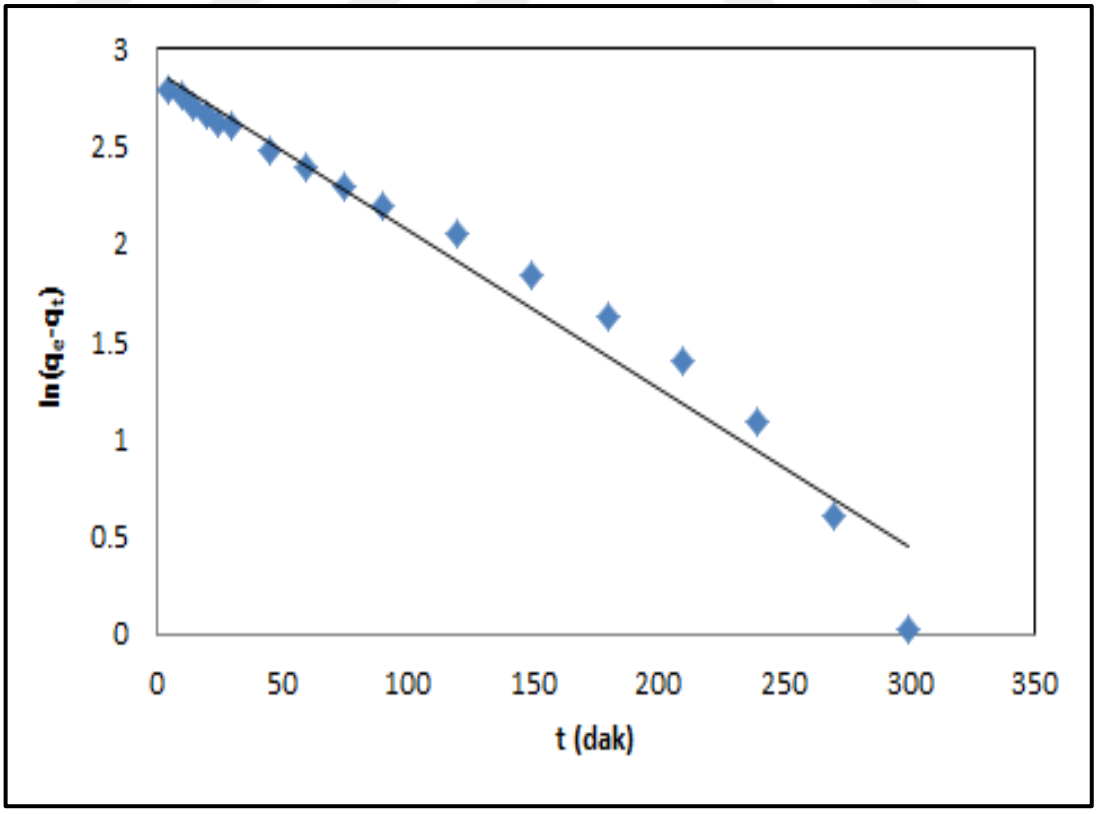
Şekil 4.13. Sep200/PVI adsorbanı için 25 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği.



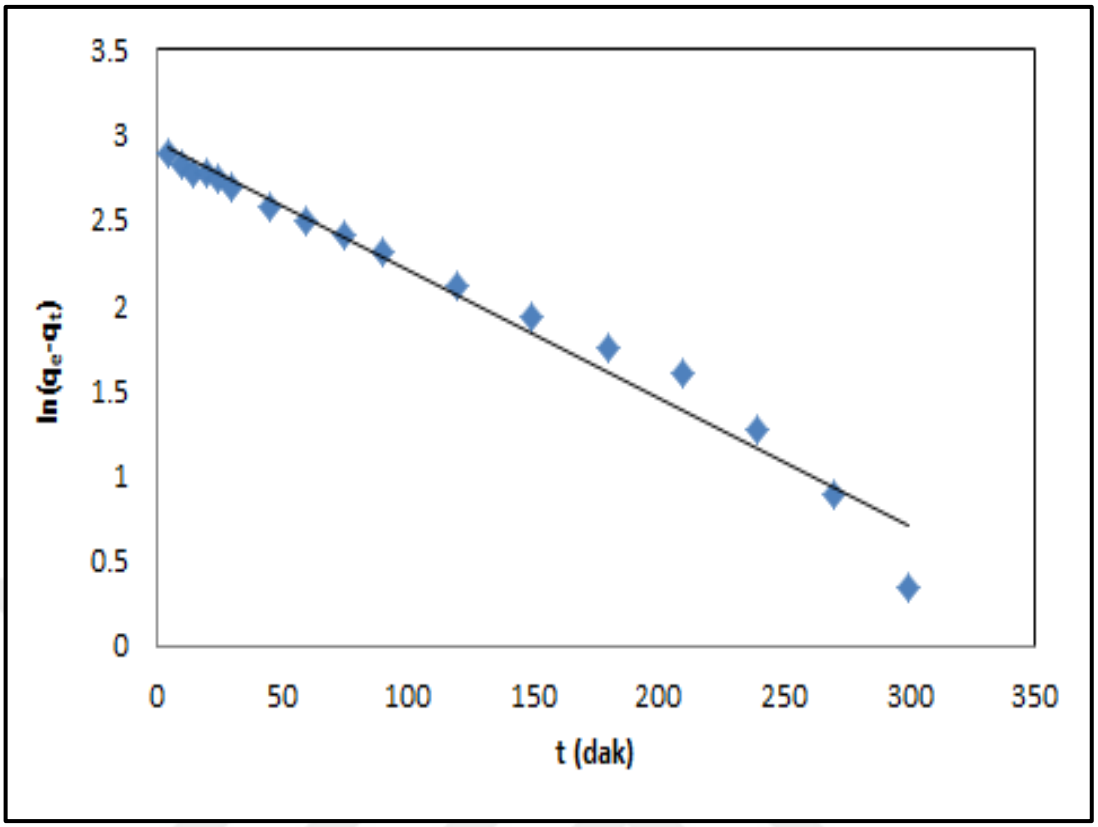
Şekil 4.14. Sep300/PVI adsorbanı için 25 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği.



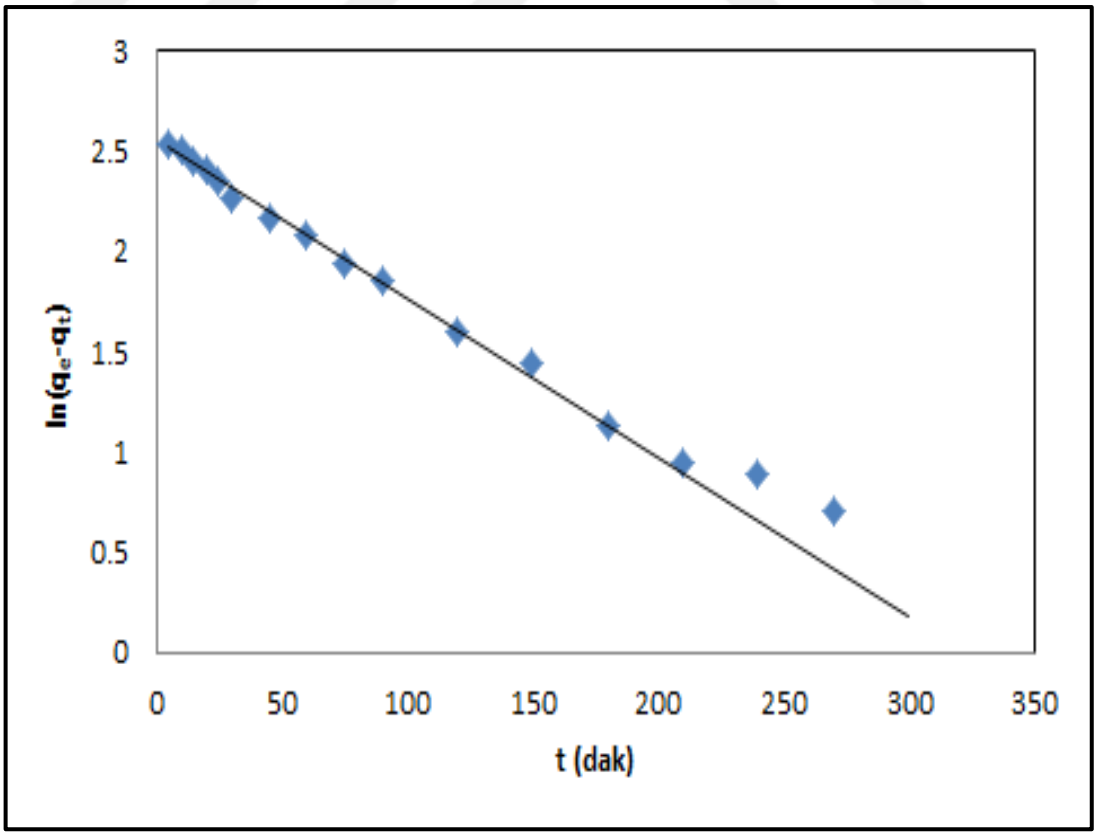
Şekil 4.15. Sep500/PVI adsorbanı için 25 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği.



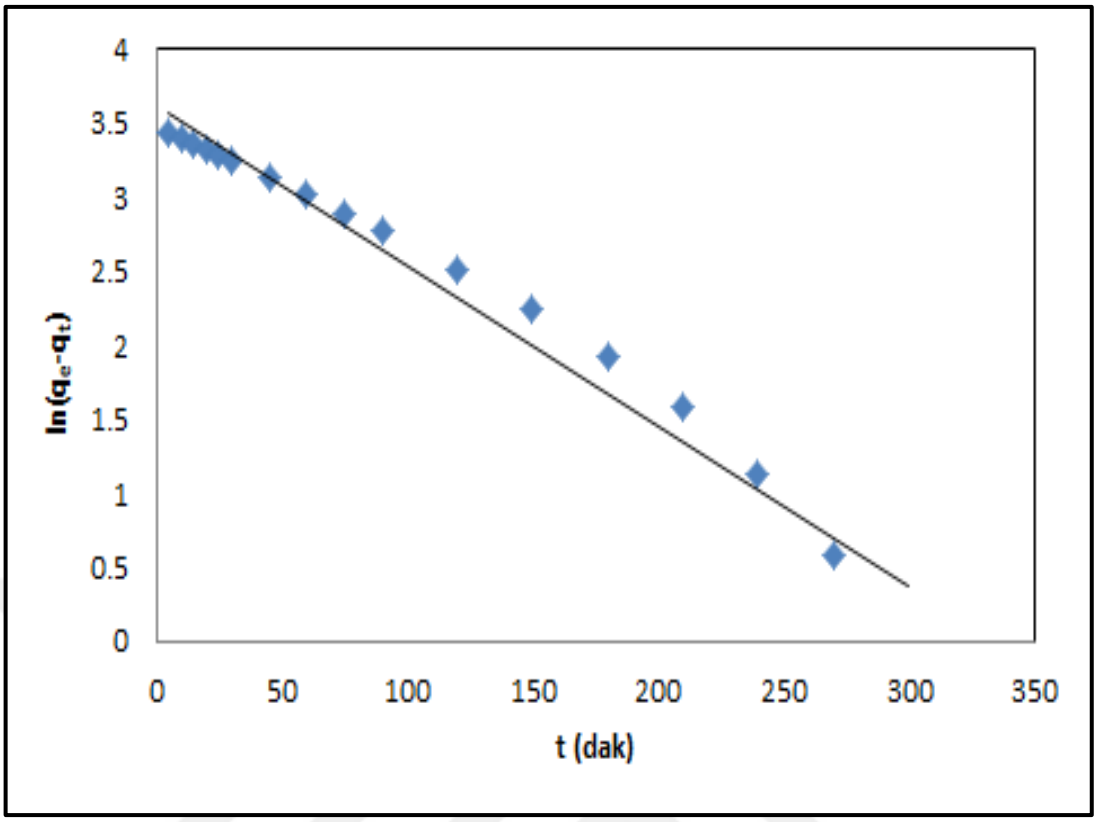
Şekil 4.16. Sep700/PVI adsorbanı için 25 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği.



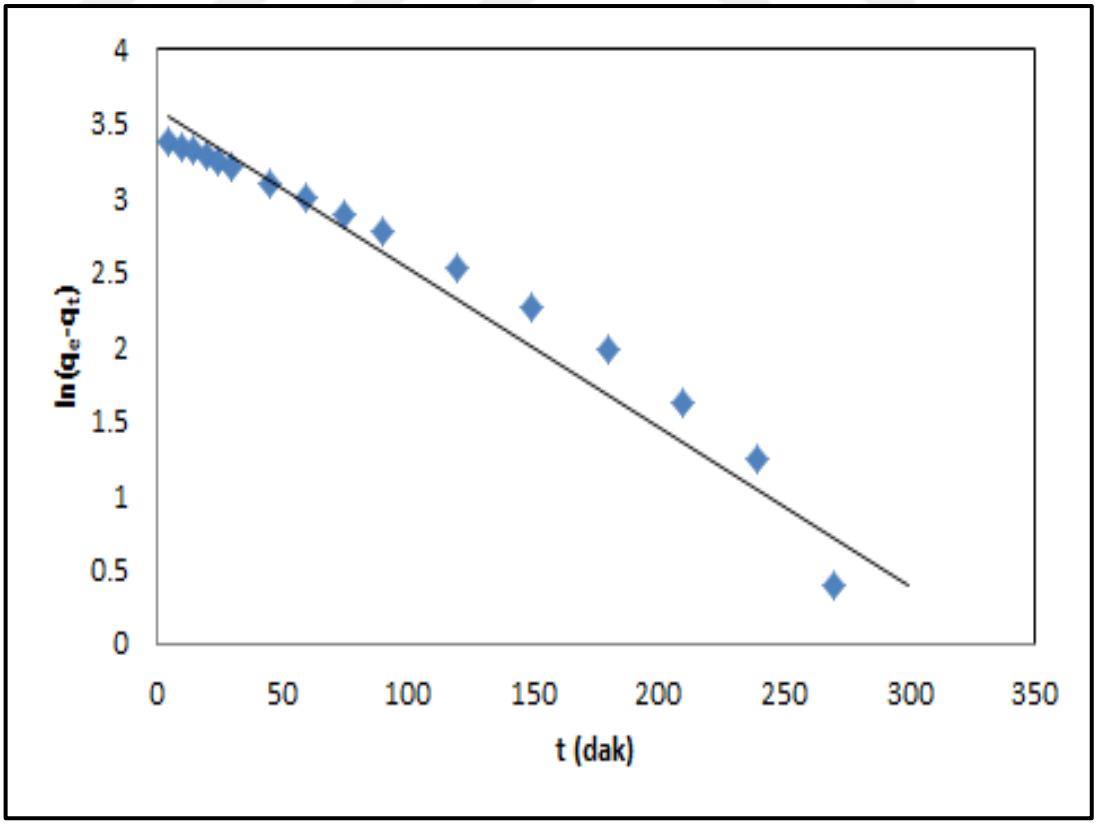
Şekil 4.17. Sep900/PVI adsorbanı için 25 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği.



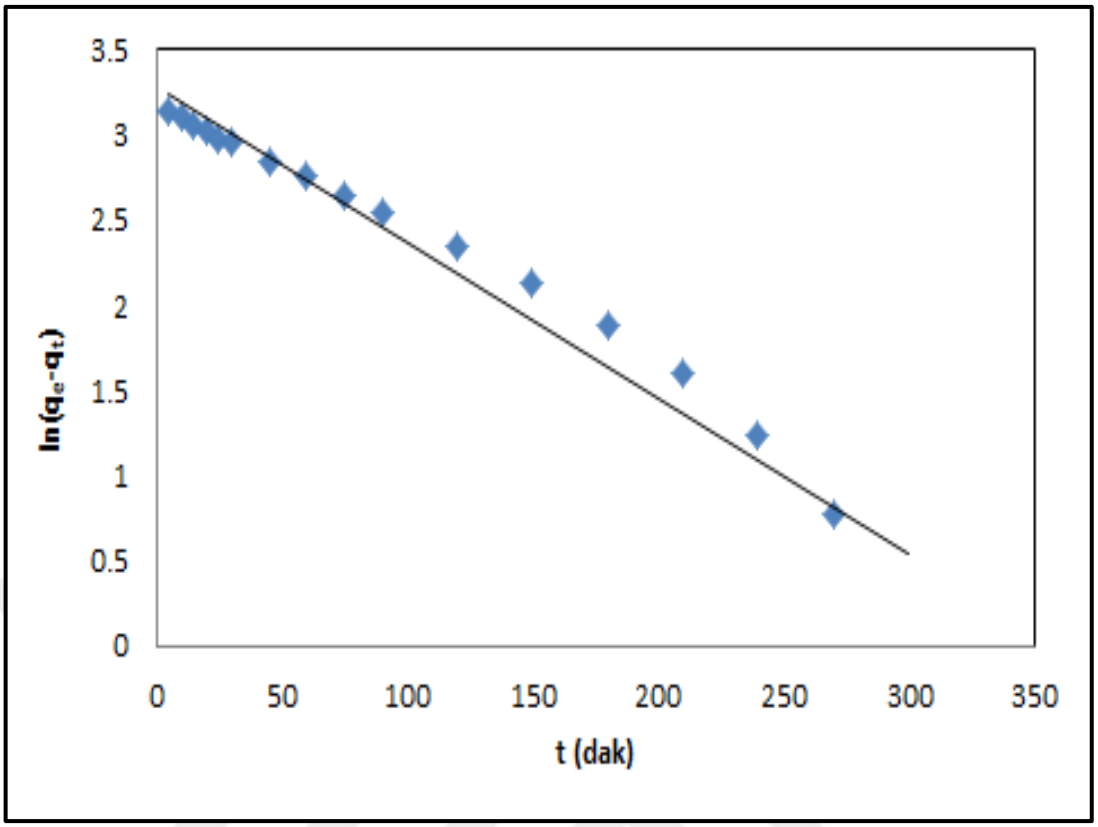
Şekil 4.18. Sepiyolit adsorbanı için 25 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği.



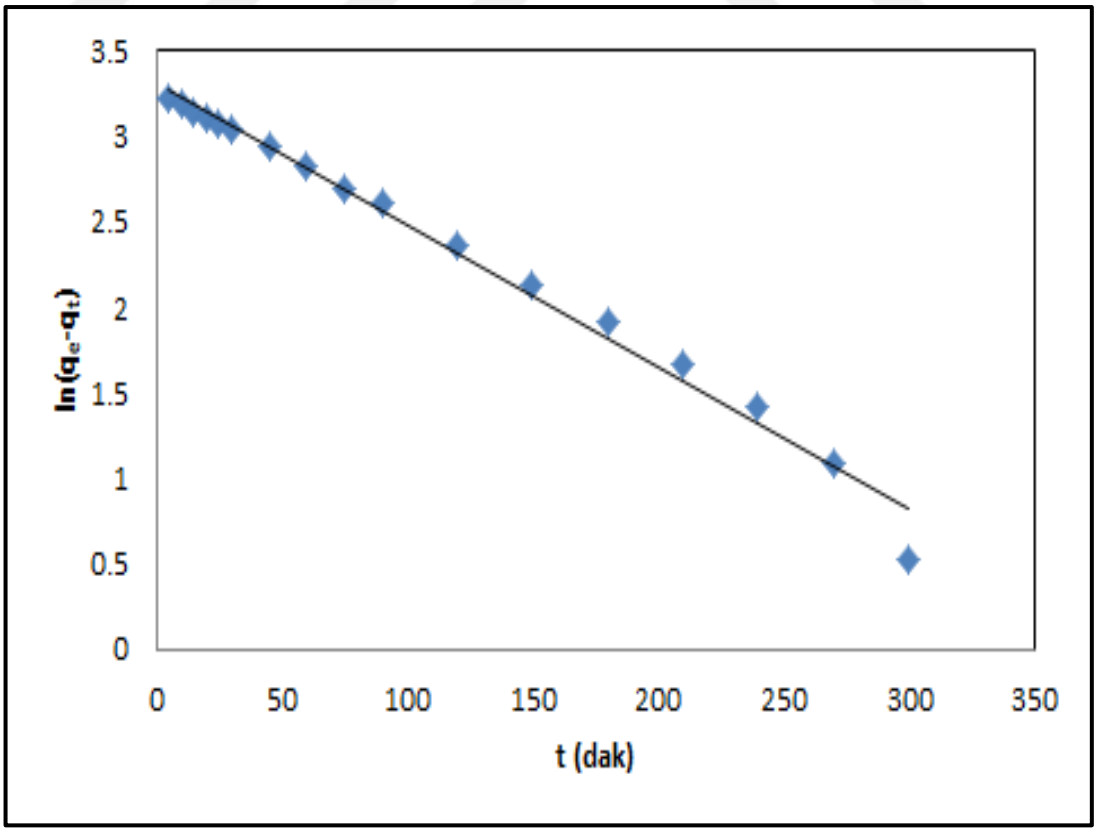
Şekil 4.19. PVI adsorbanı için 35 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği.



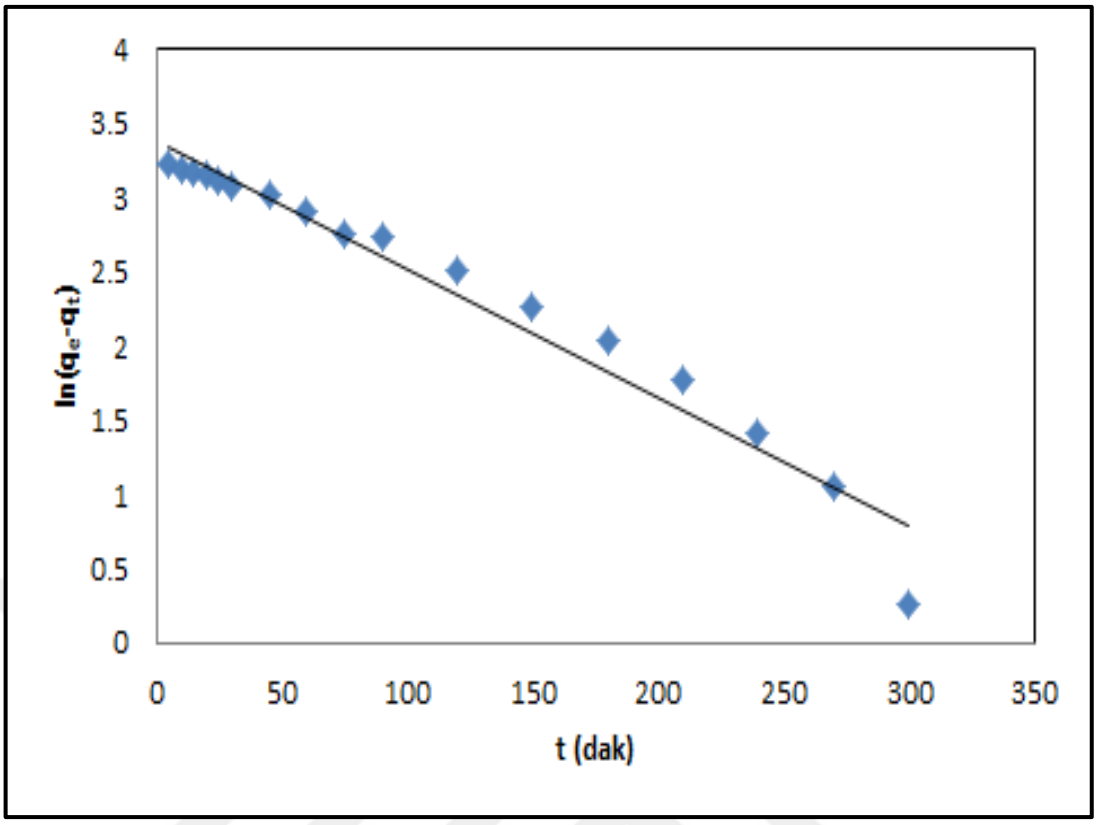
Şekil 4.20. Sep/PVI adsorbanı için 35 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği.



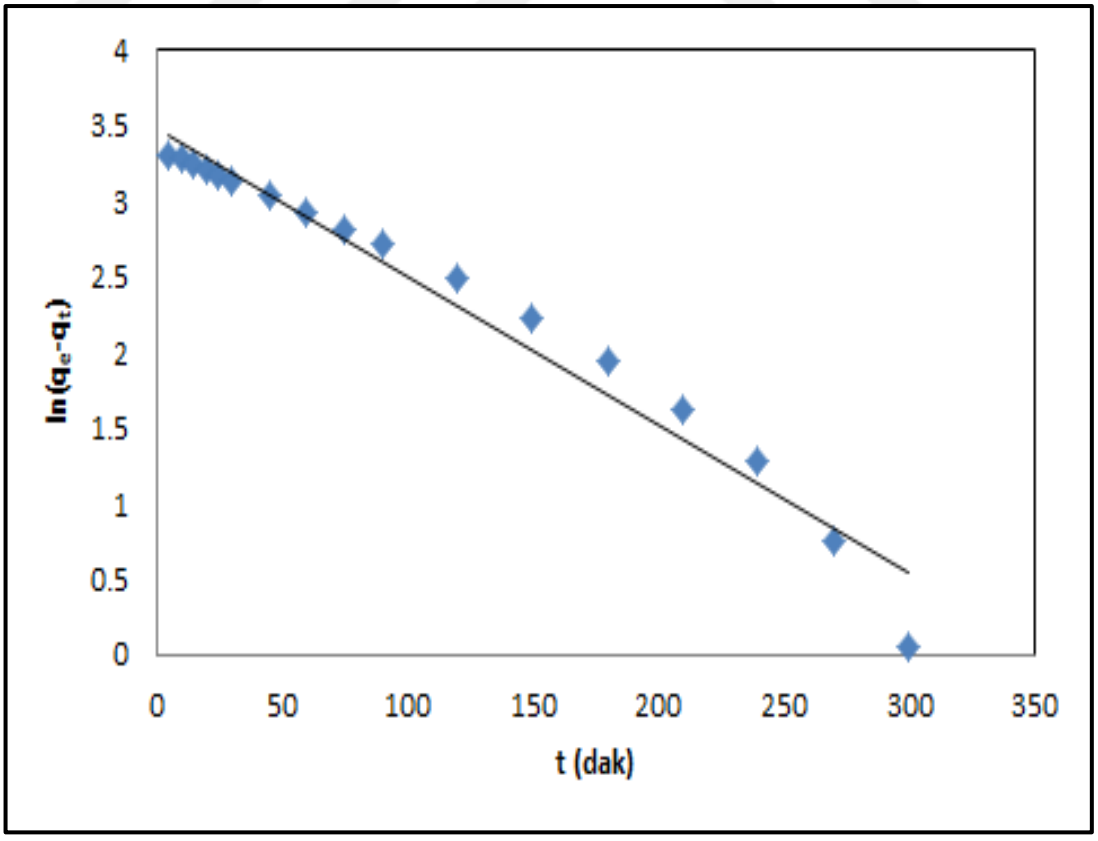
Şekil 4.21. Sep105/PVI adsorbanı için 35 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği.



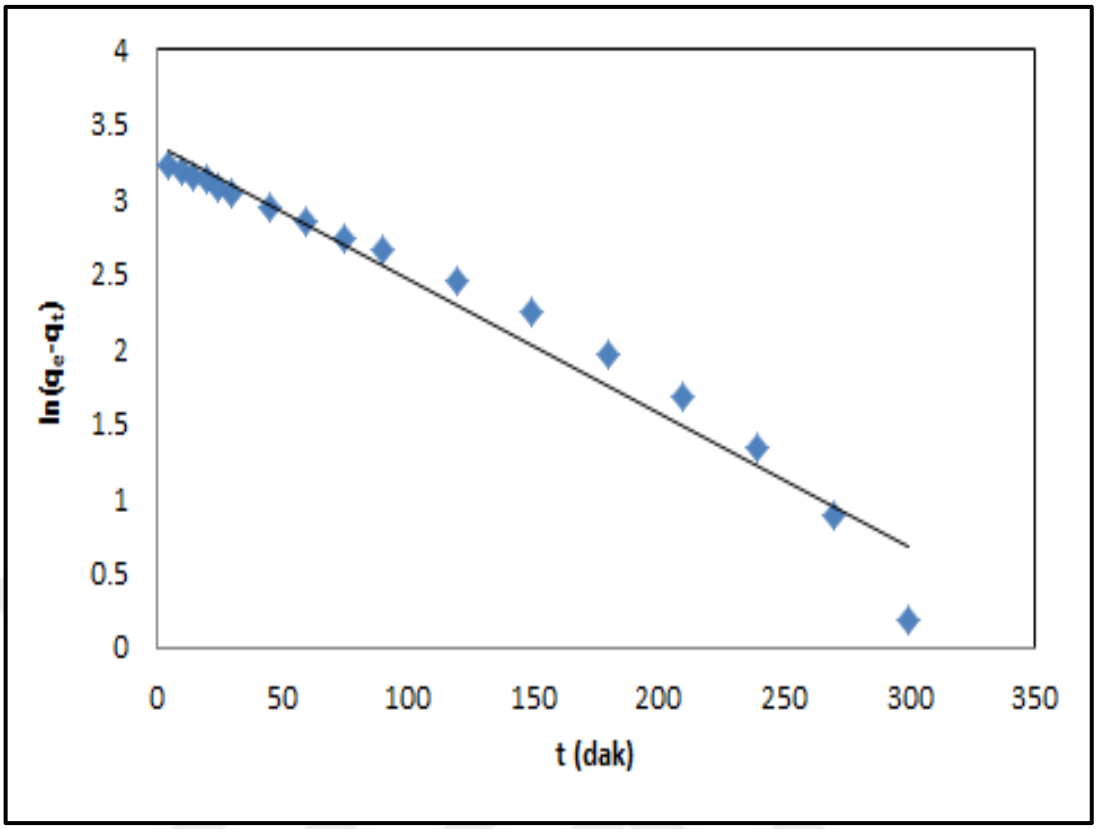
Şekil 4.22. Sep200/PVI adsorbanı için 35 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği.



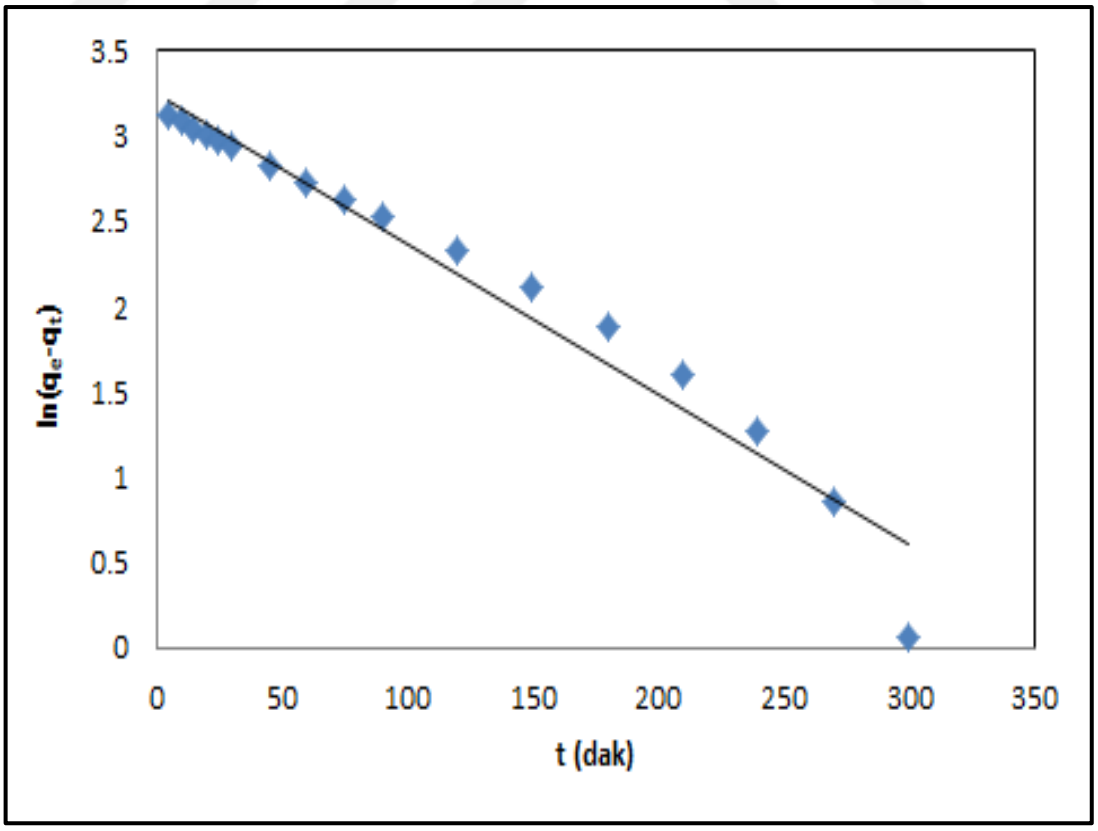
Şekil 4.23. Sep300/PVI adsorbanı için 35 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği.



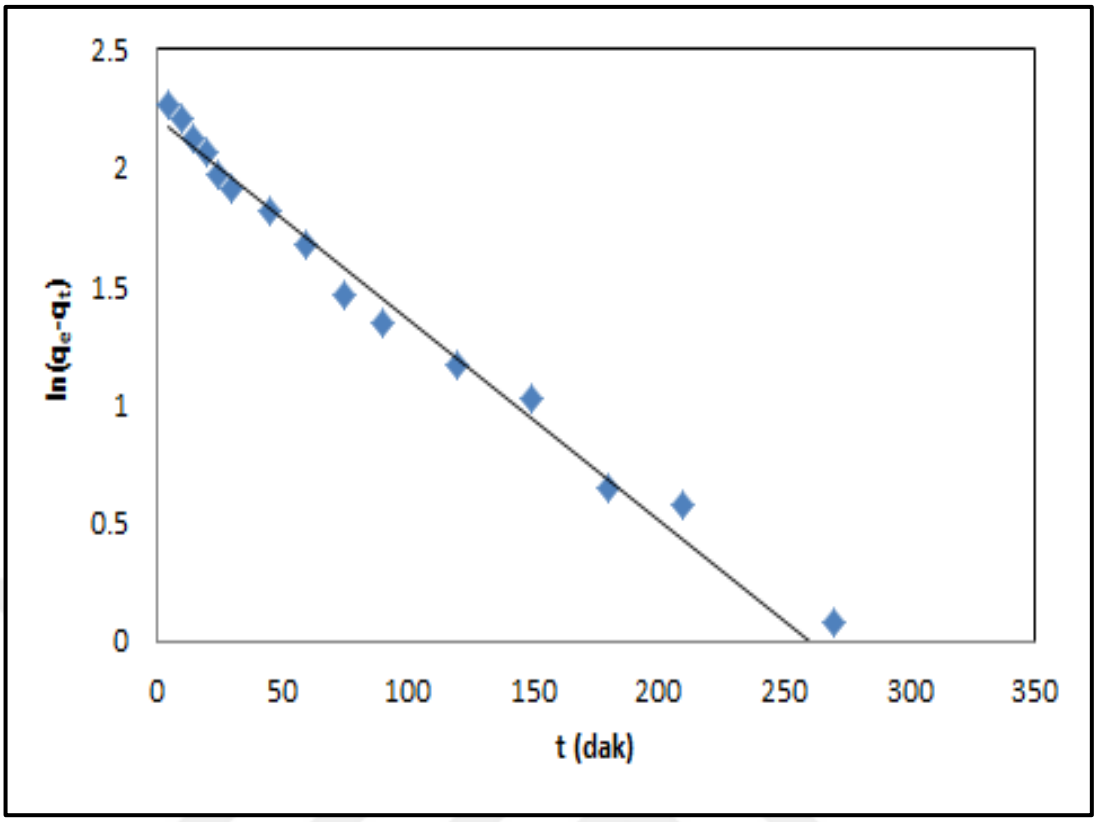
Şekil 4.24. Sep500/PVI adsorbanı için 35 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği.



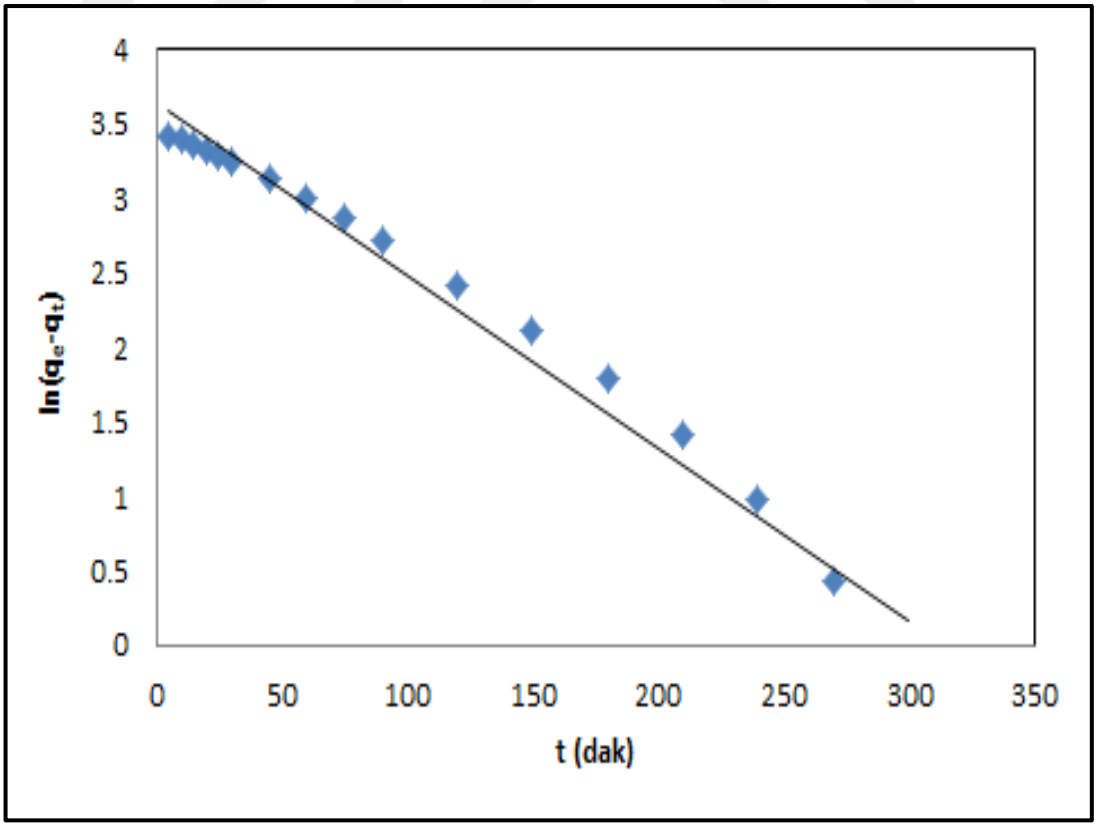
Şekil 4.25. Sep700/PVI adsorbanı için 35 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği.



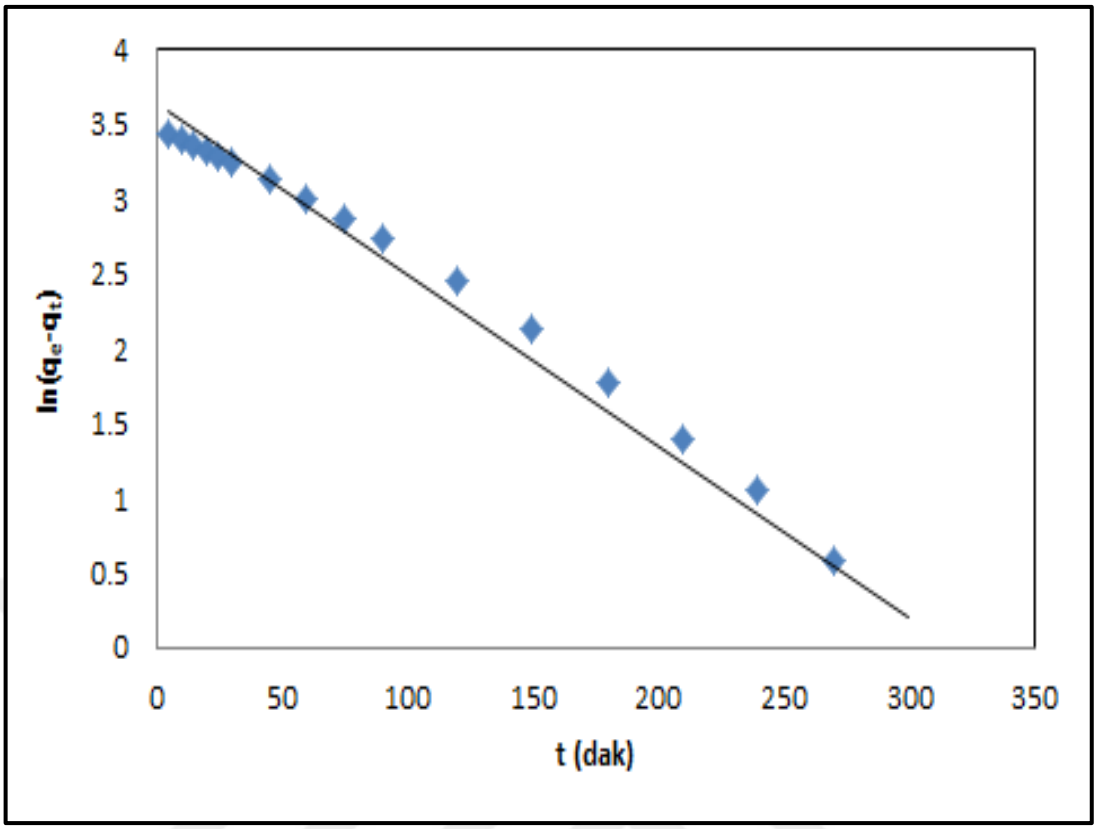
Şekil 4.26. Sep900/PVI adsorbanı için 35 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği.



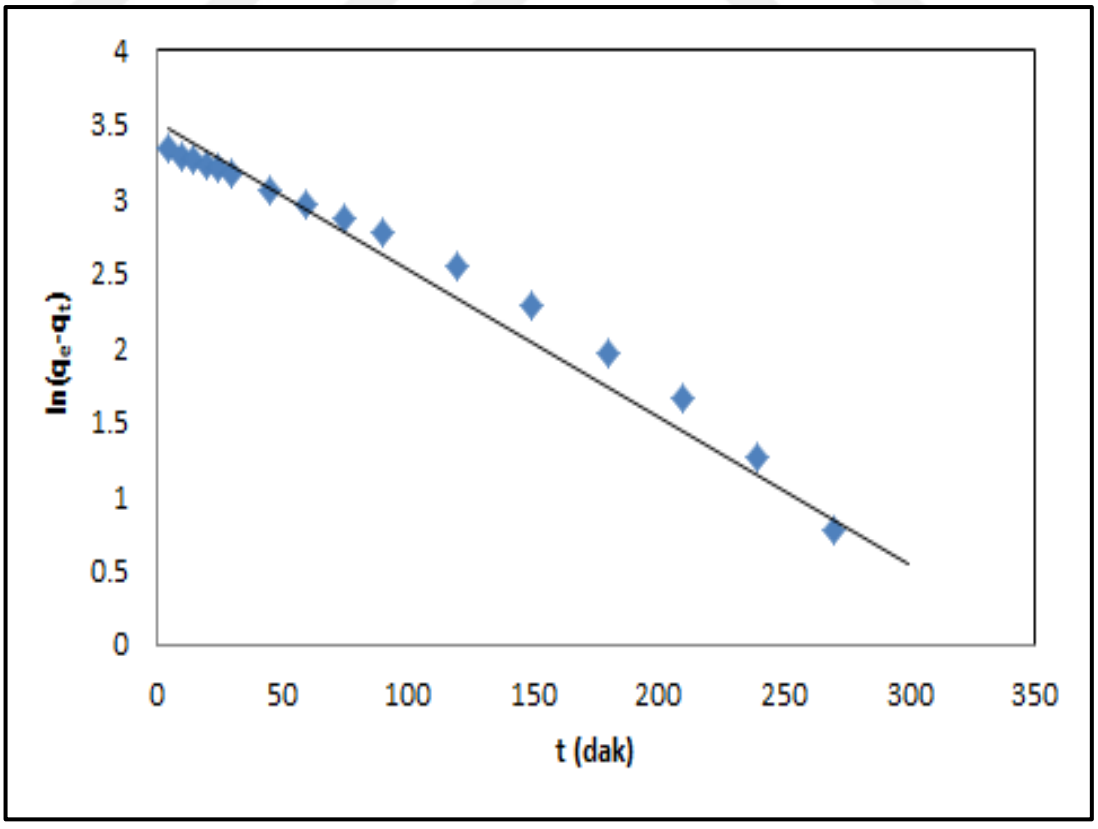
Şekil 4.27. sepiyolit adsorbanı için 35 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği.



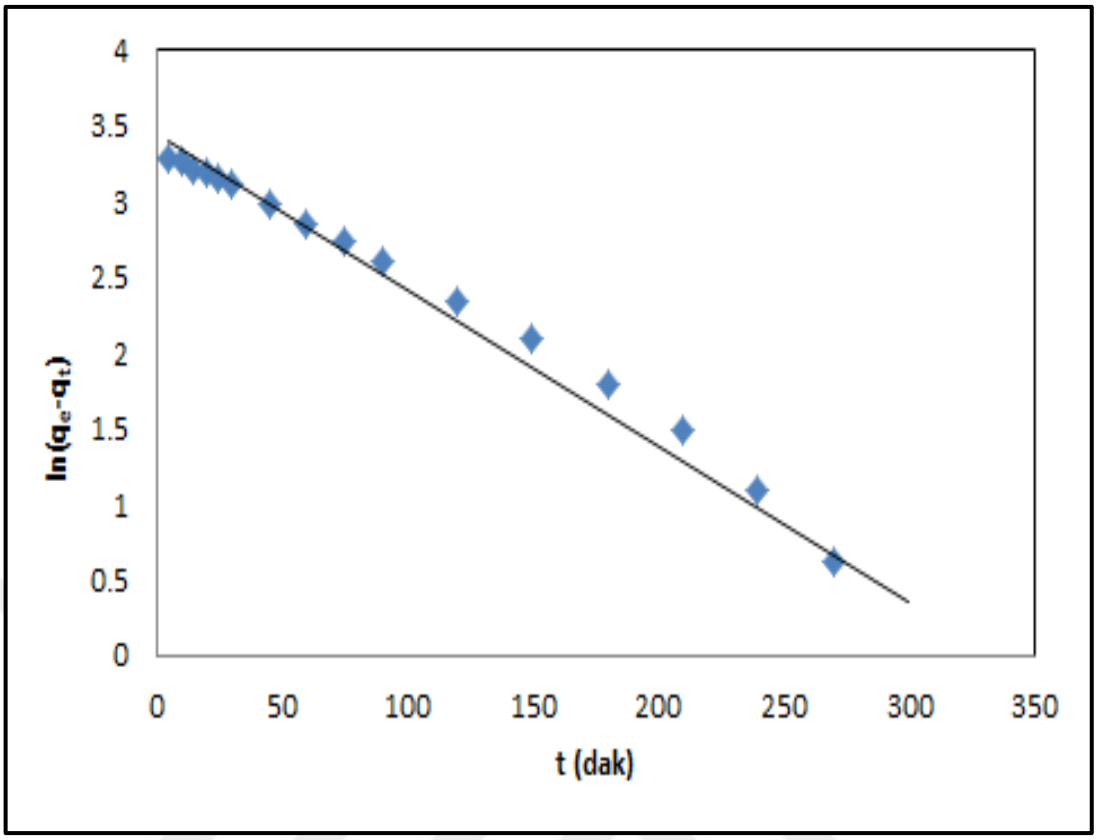
Şekil 4.28. PVI adsorbanı için 45 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği.



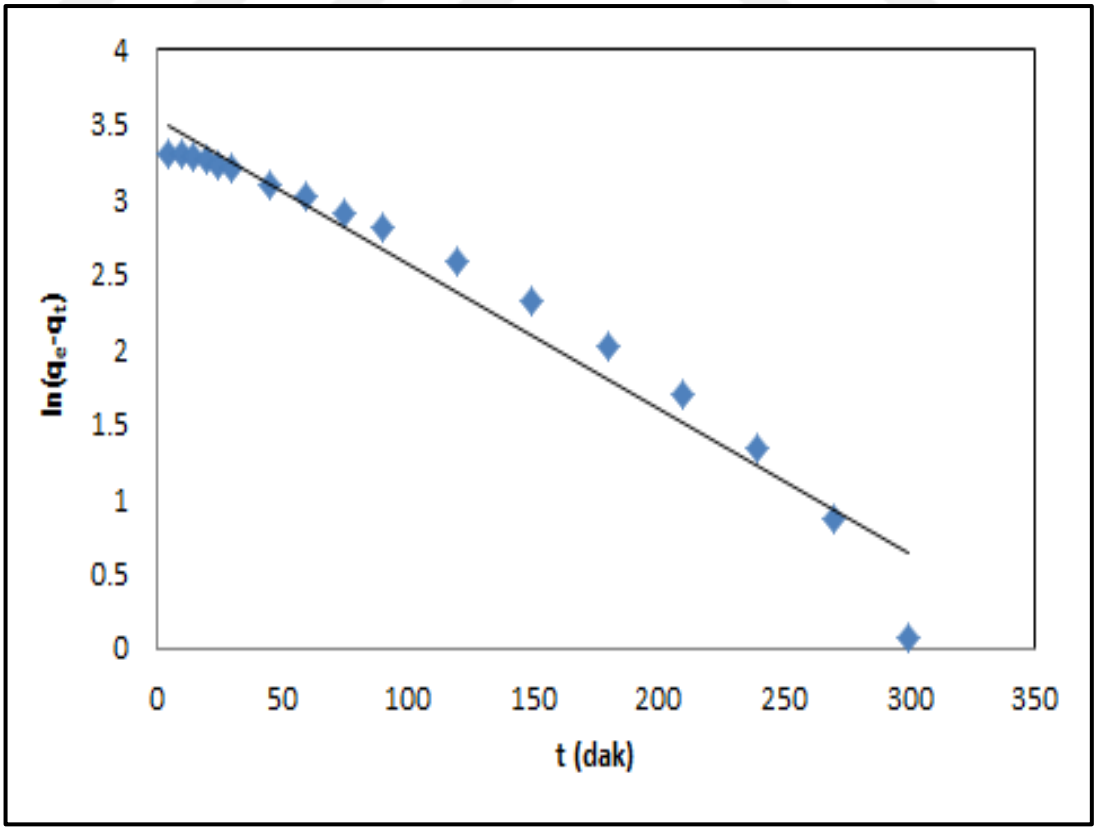
Şekil 4.29. Sep/PVI adsorbanı için 45 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği.



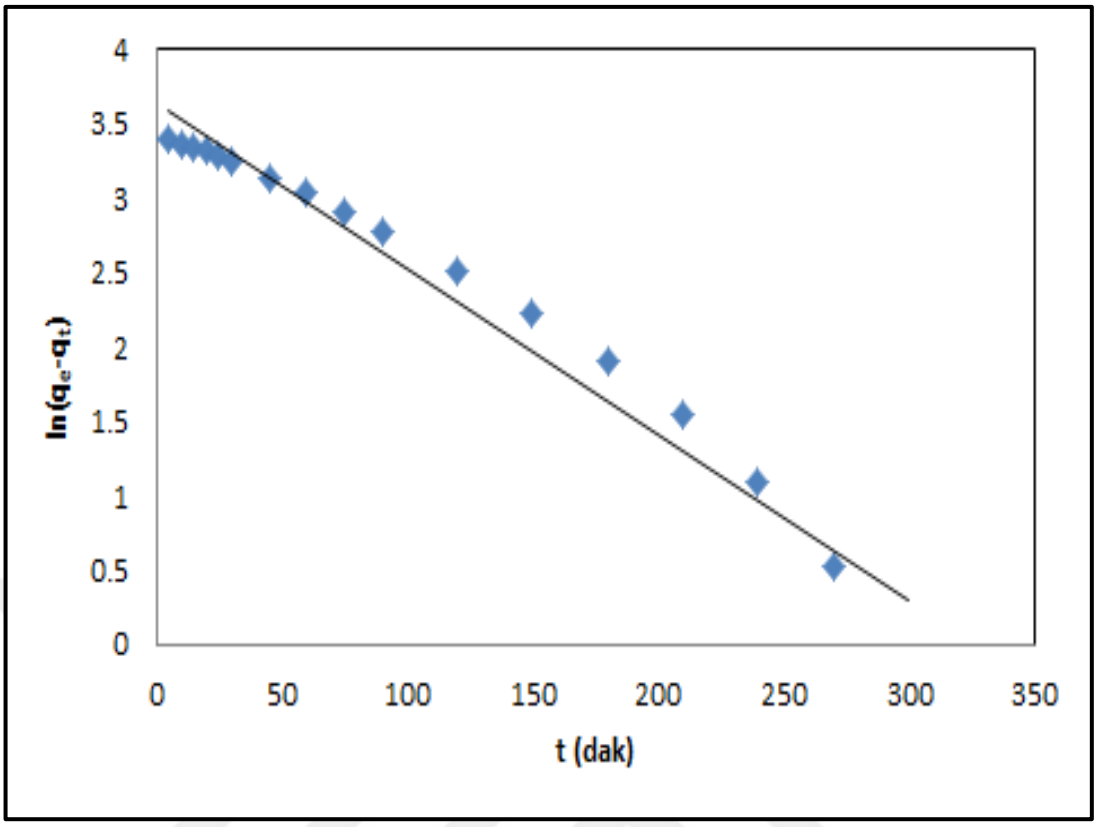
Şekil 4.30. Sep105/PVI adsorbanı için 45 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği.



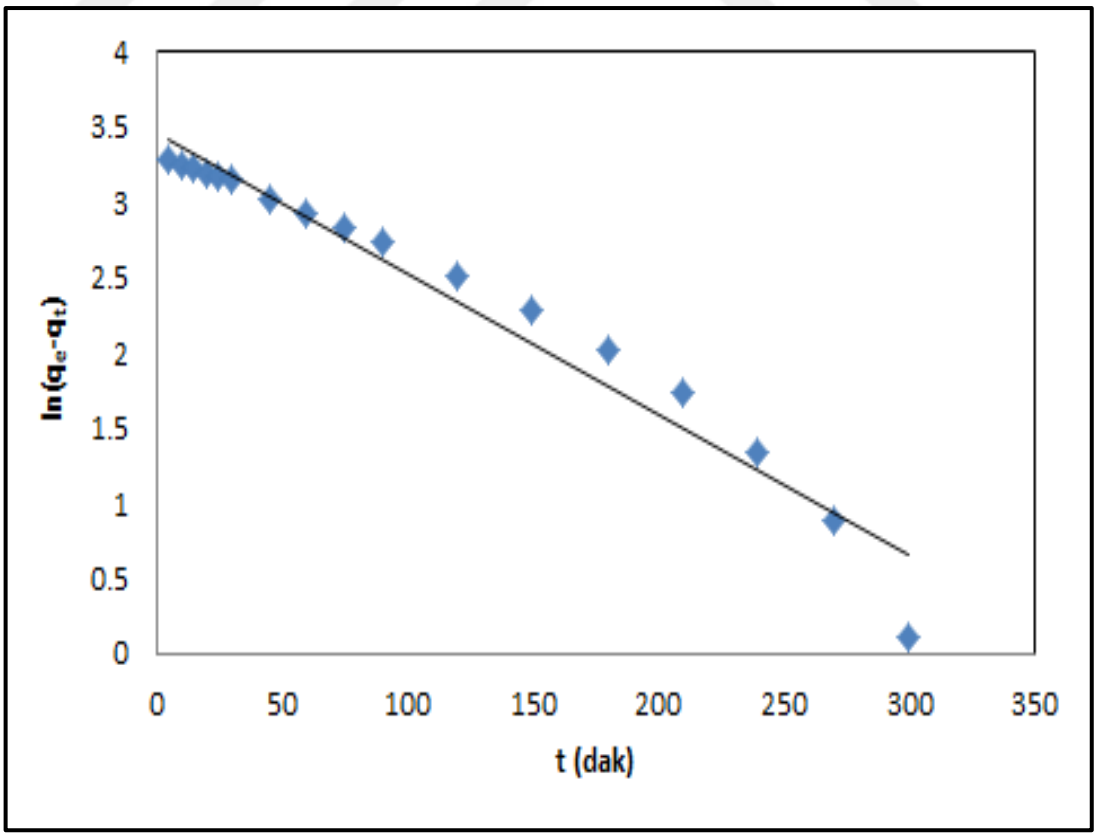
Şekil 4.31. Sep200/PVI adsorbanı için 45 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği.



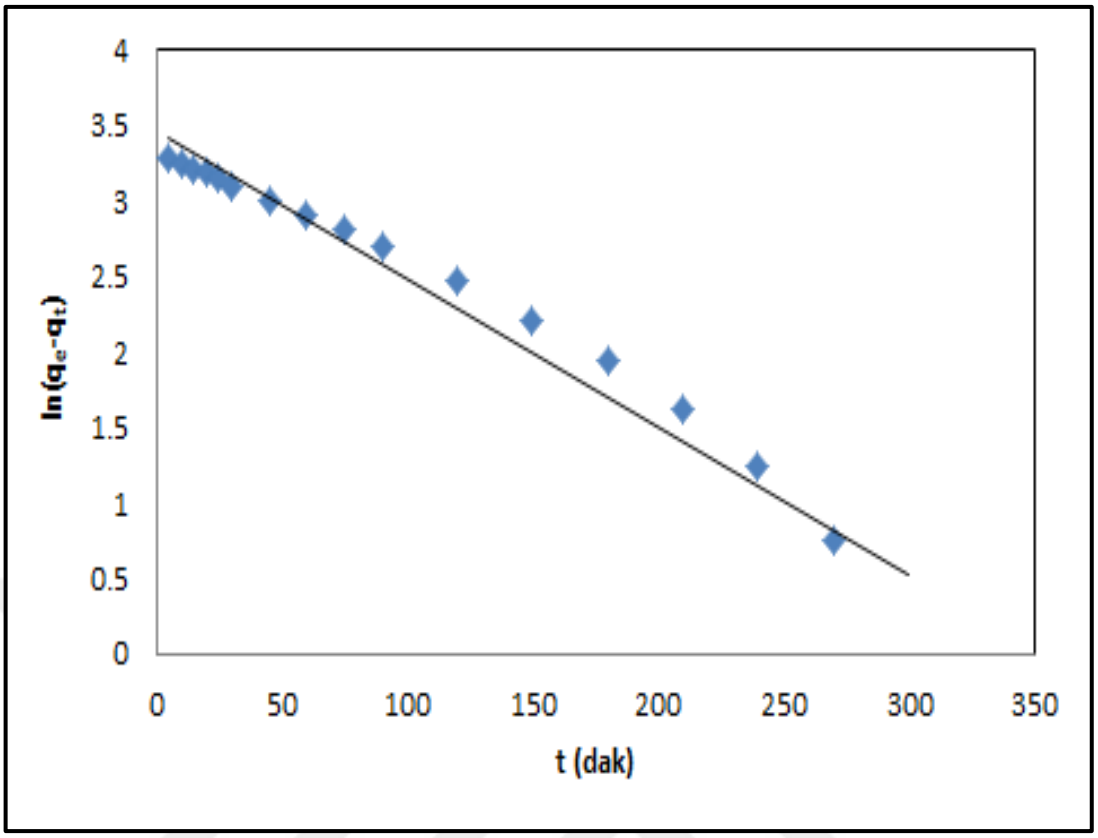
Şekil 4.32. Sep300/PVI adsorbanı için 45 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği.



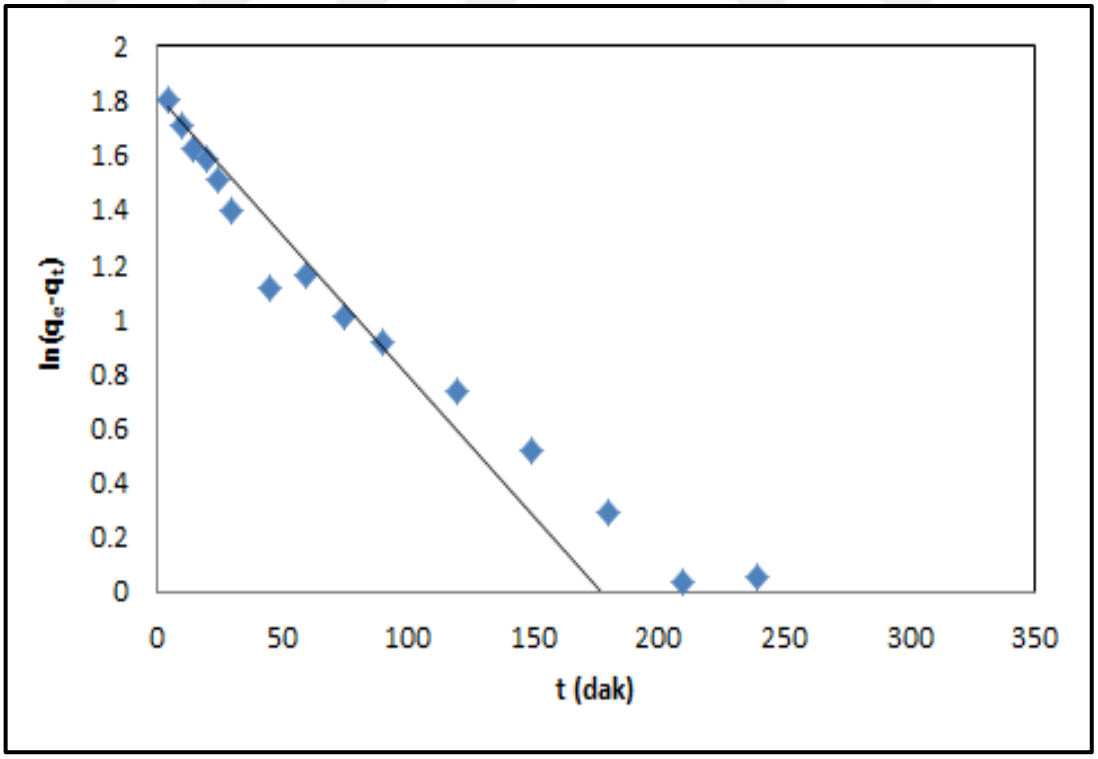
Şekil 4.33. Sep500/PVI adsorbanı için 45 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği.



Şekil 4.34. Sep700/PVI adsorbanı için 45 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği.



Şekil 4.35. Sep900/PVI adsorbanı için 45 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği.



Şekil 4.36. Sepiyolit adsorbanı için 45 °C' de yalancı birinci mertebe grafiği.

4.3. Sonuçlar

Bu çalışmada Sep, PVI, Sep/PVI ve kalsine-Sep/PVI kompozitlerinin sulu çözeltilerden Brilliant Yellow boyar maddesinin adsorpsiyonu için aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur:

Kalsinasyon İşlemi

1. Yapılan kalsinasyon işleminden sonra en yüksek spesifik yüzey alanına sahip örneğin Sep200 olarak kodlanan 200 ^{o}C sıcaklıkta kalsine edilen örnek olduğu bulunmuştur. 200 ^{o}C'den sonra daha yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon işleminin yapılması ise örneğin ısıtılması ile yapının katlanması ve mikro gözeneklerden pek çoğunun ortadan kalkması sonucu spesifik yüzey alanının azalmasına yol açmaktadır.

2. Kalsine sepiyolit örneklerinin TGA analizleri sonucu toplam ağırlık kayıpları sepiyolit ile karşılaştırıldığında kalsinasyon işlemi sırasında özellikle adsorbe edilmiş suyun yapıdan uzaklaşması sebebi ile daha küçüktür.

3. Kalsine sepiyolit örneklerinin FTIR spektrumlarında gözlenen Si-O-Si gerilme titreşiminden, Si-O bağlarından ve Mg-OH bağ titreşimlerinden kaynaklanan bantlar kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla bir miktar zayıflamış ve çok yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında bazıları kaybolmuştur. Spektrumda oluşan yeni pikler ise klinoenstatit oluşumu için faz dönüşümü geçirdiğini doğrulamaktadır.

4. Kalsine sepiyolit örneklerinin XRD desenlerinde 700 ^{o}C'ye kadar piklerin şiddetinde azalma, 900 ^{o}C'de ise yüksek sıcaklıklarda yapının katlanması ve gözeneklerin ortadan kalmasıyla sepiyolitin kristal yapısının bozulması sebebi ile pek çok pikin kaybolduğu görülmektedir.

5. Sepiyolit ve kalsine sepiyolit örneklerinin SEM görüntülerinden sepiyolitin morfolojisi parçacıkların ve kısa çubukların paketlenmesi ile karakterize edilmiştir. Kalsinasyon işleminden sonra sepiyolitin lifli yapısı daha belirgin ve baskın hale gelmiştir. Yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında ise lifler biraz kalınlaşmış ve kısmen bir araya gelerek toplanmıştır.

Sep/PVI ve kalsine Sep/PVI kompozitleri

1. Sentezlenen Sep105/PVI, Sep200/PVI ve Sep300/PVI kompozitlerinin spesifik yüzey alanları çapraz bağlı PVI'ün spesifik yüzey alanından daha küçük olmasına rağmen diğer örneklerin spesifik yüzey alanları daha büyüktür. En büyük spesifik yüzey alanı ise kompozit yapısında daha fazla kalsine sepiyolitin yer alması ile Sep900/PVI örneğine aittir.

2. Sep/PVI ve kalsine Sep/PVI kompozitlerinin FTIR spektrumlarında gözlenen karakteristik PVI pikleri kompozitlerin başarılı bir şekilde sentezlendiğinin bir kanıtıdır.

3. Sepiyolitin karakteristik kırınım piki Sep700/PVI ve Sep900/PVI için gözlenmemiştir. Diğer kompozit örneklerinde ise sepiyolitin karakteristik piki gözlenebilmektedir. Sep, Sep/PVI ve Sep200/PVI kompozitlerinin karakteristik kırınım piklerinin tabakalar arası uzaklıkları oldukça benzerdir. Sep700/PVI ve Sep900/PVI kompozitleri dışındaki diğer örneklerde ise tabakalar arası uzaklıklar azalmıştır.

4. Sep700/PVI ve Sep900/PVI örnekleri dışındaki diğer tüm örnekler çalışılan pH aralığında pozitif yüzey yüküne sahiptir ve izolelektrik noktaları yoktur. Sep700/PVI yaklaşık pH 7,2 ve Sep900/PVI ise yaklaşık pH 7,3 izoelektrik noktaya sahiptirler.

5. Sep/PVI ve kalsine Sep/PVI kompozitlerinin bozunma sıcaklıklarının (yaklaşık 425–430 ^{o}C) PVI'ün ki ile (444 ^{o}C) karşılaştırıldığında sepiyolitin PVI'ün bozunmasını katalizlemesi sonucu daha düşük sıcaklığa kaymıştır.

6. SEM analizi sonucu elde edilen görüntüler sepiyolitin ve kalsine sepiyolitin PVI içinde iyi dağılımını ve sepiyolit örneklerinin yüzeyinin PVI ile kaplandığını göstermiştir.

Brilliant Yellow adsorpsiyonu

1. Adsorban miktarının etkisinin araştırılması için 50, 75, 100, 125 ve 150 mg çapraz bağlı PVI için adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve 50 mg adsorban kullanıldığında adsorban yüzeyi üzerine neredeyse tüm boya iyonlarının bağlanması

ve adsorban yüzeyi üzerindeki boya iyonları ile çözelti arasındaki dengenin sağlanması nedeniyle en yüksek qe değeri bulunmuştur.

2. Çapraz bağlı PVI kullanılarak Brilliant Yellow adsorpsiyonuna boyar madde çözeltisinin başlangıç derişiminin etkisi 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 ve 40 mg/L boya çözeltileri için araştırılmıştır. Adsorban yüzeyinde adsorplanmış Brilliant Yellow boyar maddesinin en yüksek olduğu çözelti başlangıç derişimi ortamda adsorplanacak daha fazla iyonun bulunması sebebi ile 35 mg olarak belirlenmiştir.

3. pH 9 için PVI, Sep, Sep/PVI ve kalsine Sep/PVI kompozitleri karşılaştırıldığında adsorplanan madde miktarının değişim sırası Sep < Sep900/PVI < Sep700/PVI < Sep500/PVI <Sep105/PVI<Sep200/PVI < Sep/PVI <Sep300/PVI < PVI şeklinde bulunmuştur.

4. Boyar maddenin PVI, Sep/PVI ve kalsine Sep/PVI kompozitlerinde adsorplanan Brilliant Yellow miktarının sıcaklıkla arttığı ancak sepiyolit adsorbanı için sıcaklıkla azaldığı bulunmuştur. PVI'ün imidazol grupları tüm sıcaklıklarda bir dereceye kadar protonlanmış durumdadır ancak; bu grupların protonlanma derecesi yüksek sıcaklıklarda azaldığı için yüksek sıcaklıklarda Brilliant Yellow bağlanma kapasitesi biraz artış göstermektedir.

5. Yapılan şişme deneylerinde PVI, Sep/PVI ve Kalsine Sep/PVI kompozitlerinde 24 saatin sonunda yüksek oranda şişme yüzdesi meydana geldiği ancak 48 saatin sonucunda şişme yüzdesinde belirgin bir artış olmadığı belirlendi.

6. Tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonucunda sentezlenen PVI, Sep/PVI ve Kalsine Sep/PVI kompozitleri 6. kez kullanıldığında giderim verimleri bir miktar azalmış, yine de %95'in altına düşmemiştir. Sepiyolit ise 2. adsorpsiyondan sonra verim kaybına uğramıştır.

7. Langmuir ve Freundlich izoterm eşitlikleri elde edilen adsorpsiyon denge verilerine uygulanmış ve adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uyduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar sentezlenen adsorbanlarının yüzeylerinin heterojen olduğunu göstermiştir.

8. Yalancı birinci mertebe ve yalancı ikinci mertebe kinetik eşitlikleri adsorpsiyonun zamana bağımlılığını veren verilere uygulanmış ve adsorpsiyon işleminin yalancı birinci mertebe kinetik modele uyduğu belirlenmiştir.

9. Sep, PVI, Sep/PVI ve kalsine Sep/PVI kompozitlerinin ticari bir sistemde sulu çözeltiden Brilliant Yellow boyar maddesinin giderimi için etkili adsorbanlar oldukları bulunmuştur.

KAYNAKLAR

[1] Karaoğlu H. M., Sulu Çözeltilerden Bazı Boyar Maddelerin Fizikokimyasal Yöntemlerle Giderimi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 2007, 177871.

[2] Başer İ., İnanıcı Y., *Boyar Madde Kimyası*, 482.Baskı, Marmara Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Döner Sermaye İşletmesi, İstanbul, 1990.

[3] Shameran J., Removal of Basic Dyes from Aqueous Solution by Chloroacetic Acid Modified Ferula Communis Based Adsorbent: Thermodynamic and Kinetic Studies, M. SC. Thesis, Eastern Mediterranean University, North Cyprus, 2014.

[4] Garabaghı F., Amin Grubu ile Modifiye Edilmiş Reçine Kullanarak Sucul Ortamlardan Boya (reaktif yeşil 19) Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2014, 379629.

[5] Agarwal K., Removal of Dyes Using Conventional and Advanced Adsorbents, *National Institue of Technology Rourkela*, 109CH0431, 4-8, 2013.

[6] https://pdfs.semanticscholar.org/a28d/118e3a2ca3a53c33ece95b0afa01b182b57b.pdf (Ziyaret tarihi: 12 Ocak 2019).

[7] https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB8438168_EN.htm (Ziyaret tarihi: 12 Ocak 2019).

[8] Sülkü A., Atıksulardan Boyar Maddelerin Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2012, 322664.

[9] Ergül M., Investigation of Textille Industry Wastewater Treatment Using Laboratory and Pilot Scale Submerged Membrane Bioreactors, M. SC. Thesis, Istanbul Technical University, Department of Environmental Engineering, İstanbul, 2014, 363858.

[10] Paul J., Removal of Cod and Colour From Textile Wastewater Using Limestone and Activated Carbon, M. Sc. Thesis, Chemical Engineering, Universiti Sains Malaysia, Malasia, 2008.

[11] Arash J., Wastewater Treatment Process, Bachelor's Thesis, Hamk Häme University of Applied Sciences, Visamäki Campus Construction Engineering, Finland,2016.

[12] Kocaer F. O ., Alkan U., Boyar Madde İçreren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri, *Mühendislik- Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 2002, **7**(1), 47-53.

[13] Zhang W., Li H., Kan X., Dong L., Yan H., Jiang Z., Cheng R., Adsorption of Anionic Dyes From Aqueous Solutions Using Chemically Modified Straw, *Bioresource Technology*, 2012, **117**, 40-47.

[14] Şengül F., Küçükgül Y. E., *Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler*, 2.baskı, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Yayınları, İzmir, 1997.

[15] Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P., Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Rewiev on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative, *Bioresource Technoloy*, 2001, **77**, 247-255

[16] Anderson M.A., Rubin A.J., *In Adsorption of Inorganic Solid-Liquid İnterfaces*, **37**, Ann Arbor Science, Australia, 1981.

[17] Doğan M., Alkan M., Onganer,Y., Adsorption of Methylene Blue on Perlite From Aqueonus Solutions, *Water, Air and Soil Pollution*, 2000, **120**, 229 248.

[18] Lagergen S., *Zur Theorie Der Sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe*, Kungliga Svenska Vetenskapsakakademiens Handlingar, 1898, **24(4)**, 1-39.

[19] Ho Y.S., McKay G., Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat, Chem. *Engineering Journal*, 1998, **70**, 115-124.

[20] Ho,Y. S., McKay G., Pseudo- Second Order Model for Sorption Processes, *Process Biochem*, 1999, **34(5)**, 451- 465.

[21] Nesse W.D., *Introduction of Minerology*, Oxford University Pres, 2000, **3(69)**, 160-260.

[22] Carrol D., *Clay Minerals: A Guide to Their X-Ray Identification*, Volume 126, U.S.Geological Society, California, 1970.

[23] Şafaklı A., Antimkrobiyal Özelliğe Sahip Yeni Polimerik Kompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2014, 379722.

[24] Balkan R., Bentonit, Kaolin ve Sepiyolitin Bazı Organik Molekülleri Absorplamasının İnfrared İncelemeleri, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2006, 184087.

[25] Nigrosh L., *Clay Works*, 2rd. ed., USA: Davis Publications Inc., Massachusetts, 1986.

[26] Dinçer A., Sepiyolit ve Genleşmiş Perlit Üzerine Katyonik Koliakrilamid Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 2007, 177906.

[27] Koroğlu Ç., Ağaçlı-Bolluca (İstanbul) Yöresi Seramik Killerinin Malzeme Özelliklerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi., İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007, 222717.

[28] Noyan H., Sütunlaşmış Killerin Hazırlanması ve Bazı Fizikokimyasal Özelliklerin Belirlenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007, 196475.

[29] Tekin V.O., Eş-Anlı Polimerizasyon ile Kil Modifikasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 2007, 178802.

[30] Vicente Rodriguez M. A, Lopez Gonzalez J.D., Banares Munoz M.A., Acid Activation of a Spanish Sepiolite, Physicochemical Charakterizatio, Free Silica Content and Surface Area of the Solids Obtained, Clay Minerals, **29**(3), *Universidad de Salamanca*, Spain, 361-367, 1994.

[31] Alvarez A., Palygorskite, Sepiolite Occurrence, Genes Fis and Uses, Developments in Sedimentology, Editors, A. Singer, E. Galan, *Sepiolite: Properties and Uses* , Tolsa Sa, Spain, 253-287, 1984.

[32] Sabah E., Çelik M.S., Sepiyolit Olusumu, Özellikleri, Kullanım Alanları, *3.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, Türkiye, 14-15 Ekim, 1999.

[33] Rytwo G., Tropp D., Serban C., Adsorption of Diquat, Paraquat and Methyl Green on Sepiolite: Experimental Results and Model Calculations., *Applied Clay Science*, 2002, **20**(6), 273-282.

[34] Yariv S., Cross H., *In Organo-Clay Complexes and Interactions*, 1st ed., CRC Press, New York, 2001.

[35] Yu Y., Qi S., Zhan J., Wu Z., Yang W., Wu D., Polyimide/Sepiolite Nanocomposite Films: Preparation Morphology and Properties, *Materials Research Bulletin*, 2011, **46**(10), 1593-1599.

[36] Sarıkaya Y., Biçer N., Biçer C., Isıl Aktivasyonun Dolomitli Bir Sepiyolitin Adsorplama Özellikleri Üzerine Etkisi, *II.Ulusal Kil Sempozyumu*, Ankara, Türkiye, 24-27 Eylül 1985.

[37] Güngör N. ve Karaoğlan, S., Interactions of Polyacrylamide Polymer With Bentonite in Aqueous Systems, *Materials Letters*, 2001, **48**(3), 168–175.

[38] Tekin, N, Dinçer A, Demirbas Ö., Alkan M., Kara A., Adsorption of Cationic Polyacrylamide Onto Sepiolite, *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **134**(1-3), 211-219.

[39] Gölcür, N., Sulu Çözeltideki Demir Siyanür Kompleksinin Sepiyolit ile Adsorplanabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2007, 199704.

[40] Schwartz M.M., *Composite Materials Handbook*, McGraw-Hill, New Jersey, 1984.

[41] Akovali G., *Handbook of Composite Fabrication*, Rapra Technology Ltd., United Kingdom, 2001.

[42] Ranade A., D'Souza N.A., Gnade B., Exfoilated and Intercalated Polyamide-Imide Nanocomposites with Montmorillonite, *Polymer*, 2002, **43**(13), 3759-3766.

[43] Turhan Y., Kil/Polivinil Türevleri Nanokompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 2010, 275232.

[44] Ray S. S., Okamoto M., Biodegradable Polylactide and Its Nanocomposites: Opening a New Dimension for Plastics and Composites Macromol, *Advanced Polymeric Materials*, 2003, **24**(14), 815-840.

[45] Unuabonah E.I., Taubert A., Clay–Polymer Nanocomposites (CPNs): Adsorbents of the Future for Water Treatment, *Applied Clay Science*, 2014, **99**, 83–92.

[46] Camargo P.H.C., Satyanarayana K.G., Wypych F., Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities, *Materials Research*, 2009,**12**, 1-39.

[47] Durmuş A., Poliolefin Nanokompozitlerin Hazırlanması, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006, 178820.

[48] Golebiewski J., Rozanski A., Dzwonkowski J., Galeski A., Low Density Polyethylene-Montmorillonite Nanocomposites For Film Blowing, *European Polymer Journal*, 2008, **44**(2), 270- 286.

[49] Morawiec J., Pawlak A., Slouf M., Galeski A., Piorkowska E., Krasnikowa N., Preparation and Properties of Compatiblized LDPE/ Organo-Modified Montmorillonite Nanocomposites, *European Polymer Journal*, 2005, **41**(5), 1115-1122.

[50] Atagür M., Farklı Yapıya Sahip Kil Mineralleri ile TPU (Termoplastik Poliüretan) Kullanılarak Polimer Matrisli Kompozit Malzeme Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2016, 427983.

[51] Hernández-Hernández, K. A., Illescas J., Díaz-Nava M., Muro-Urista C. R., Martínez-Gallegos S., Ortega-Aguilar R. E., Polymer-Clay Nanocomposites and Composites: Structures, Characteristics, and their Applications in the Removal of Organic Compounds of Environmental Interest, *Med. Chem*.,2016, **6**(3), 201-210.

[52] Ateş Y., Farklı Kil Yüzeylerine Çeşitli Polimerlerin Adsorpsiyonu ve Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2009, 259382.

[53] Mazyar N. L., Annenkov V. V., Kruglova V. A., Anan'ev S. M., Danilovtseva E. N., Rokhin A. V., Zinchenko S. V., Acid-Base Properties of Poly(1-Vinylazoles) in Aqueous Solution, *Russian Chemical Bulletin*, 2000, **49**, 2013-2017.

[54] Ahmad M., Khan M., Farooq U., Athar M., Carbonized Green Tea Dredge, a Potential Adsorbent for Removal of Remazol Brilliant Yellow Dye, *The Islamia University Of Bahawalpur*, 2012, **3**(1), 149-156.

[55] Fasfous I.I, Farha N.A, Removal of Cibacron Brilliant Yellow 3G-P Dye from Aqueous Solutions Using Coffee Husks as Non-Conventional Low-Cost Sorbent, *World Academy of Science*, 2012, **6**(10), 908-914.

[56] Ganigar R., Rytwo G., Gonen Y., Radian A., Mishael Y.G., Polymer–Clay Nanocomposites for The Removal of Trichlorophenol and Trinitrophenol from Water, *Applied Clay Science*, 2010, **49**, 311–316.

[57] Olad A., Azhar F. A., Eco-Friendly Biopolymer/Clay/Conducting Polymer Nanocomposite: Characterization and Its Application in Reactive Dye Removal, *University of Tabriz*, 2014, **15**(6), 1321-1329.

[58] Mahdavinia G.R., Asgari A., Synthesis of Kappa-Carrageenan-g-Poly(Acrylamide)/Sepiolite Nanocomposite Hydrogels and Adsorption of Cationic Dye, *Polymer Bulletin*, 2013, **70**, 2451–2470.

[59] Frost R.L., Kristof J., Horvath E., Controlled Rate Thermal Analysis of Sepiolite, *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*., 2009, **98**(3), 749–755.

[60] Alkan M., Benlikaya R., Poly(Vinyl Alcohol) Nanocomposites with Sepiolite and Heat-Treated Sepiolites, *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, **112**, 3764–3774.

[61] Tian G., Wang W., Kang Y., Wang A., Study on Thermal Activated Sepiolite for Enhancing Decoloration of Crude Palm Oil, *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*, 2014, **117**, 1211–1219.

[62] Genç F., Poly(1-Vinilimidazol) Hidrojelinin Kuaternizasyonu ve Anyon Adsorpsiyonunda Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007, 216366.

[63] Rangabhashiyam S., Anu N., Nandagopal M.S.G., Selvaraju N., Relevance of Isotherm Models in Biosorption of Pollutants by Agricultural Byproducts, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, **2**(1), 398–414.

[64] Beauger C., Lainé G. Burr A., Taguet A., Otazaghine B., Rigacci A., Nafion Sepiolite Composite Membranes for Improved Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance, *J. Membr. Sci*.,2013, **130**, 167–179.

[65] Alkan M., Tekin G., Namli H., FTIR and Zeta Potential Measurements of Sepiolite Treated with Some Organosilanes, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, **84**(1-3), 75–83.

[66] Wan C., Chen B., Synthesis and Characterization of Biomimetic Hydroxyapatite/Sepiolite Nanocomposites, *Nanoscale*, 2011, **3**, 693–700.

[67] Unal H.I., Erol O., Gumus O.Y., Quaternized-Poly(N-Vinylimidazole)/ Montmorillonite Nanocomposite: Synthesis, Characterization and Electrokinetic Properties., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*., 2014, **442**, 132– 138.

[68] Chen Z., Yang J., Yin D., Li Y., Wu S., Lu J., Wang J., Fabrication of Poly(1-Vinylimidazole)/Mordenite Grafting Membrane with High Pervaporation Performance for the Dehydration of Acetic Acid, *J. Membr. Sci*., 2010, **349**, 175–182.

[69] Soheilmoghaddam M., Wahit M.U., Yussuf A.A., Al-Saleh M.A.,Whye W.T., Characterization of Bio Regenerated Cellulose/Sepiolite Nanocomposite Films Prepared via Ionic Liquid, *Polym. Test*., 2014, **33**, 121–130.

[70] Lu P., Xu J., Liu K., Preparation and Properties of Unsaturated Polyester Nanocomposites Based on Silylated Sepiolite Nanofibers, *J. Appl. Polym. Sci*.,2011, **119**, 3043–3050.

[71] Killeen D., Frydrych M., Chen B., Porous Poly(Vinyl Alcohol)/Sepiolite Bone Scaffolds: Preparation, Structure and Mechanical Properties, *Mater. Sci. Eng. C.*,2012, **32**, 749-757.

[72] Fodor C., Bozi J., Blazsoi M., Ivain B., Thermal Behavior, Stability, and Decomposition Mechanism of Poly(N-Vinylimidazole), *Macromolecules*, 2012, **45**, 8953–8960.

[73] Serna C., Ahlrichs J.L., Serratosa J.M., Folding in Sepiolite Crystals, *Clay Miner*., 1975, **23**, 452–457.

[74] Bidsorkhi H.C., Soheilmoghaddam M., Pour R.H., Adelnia H., Mohamad, Z., Mechanical, Thermal and Flammability Properties of Ethylenevinyl Acetate (EVA)/Sepiolite Nanocomposites, *Polym. Test*.,2014, **37**, 117–122.

[75] Tartaglione G., Tabuani D., Camino G., Moisio M., PP and PBT Composites Filled with Sepiolite: Morphology and Thermal Behaviour, Composites *Science and Technology*, 2008, **68**, 451–460.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

[1] **Ülker A.,** Tekin N., Özdemir İ., Synthesis of New Calcined Sepiolite/Poly(vinylimidazole) Composites and Use for Removal of Brilliant Yellow from Aqueous Solutions, *International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences*, Ankara, Turkey, 26-27 April 2018.

ÖZGEÇMİŞ

1993 yılında Kastamonu'nun Şenpazar ilçesinde doğdu. İlköğretim ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2012 yılında girmeye hak kazandığı Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden, 2016 yılında kimyager olarak mezun oldu. 2018 yılında Duayen Yapı Kimya A.Ş.'de AR-GE mühendisi olarak işe başladı ve halen devam etmektedir. 2016-2017 yılının 2.yarıyıl döneminde Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı.