

**ESKİŞEHİR YÖRESİ SEPIYOLİTİ'NİN ZETA
POTANSİYELLERİNİN TAYİNİ**

Emine KORKMAZ

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Ocak-2008

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Emine Korkmaz'ın "**Eskişehir Yöresi Sepiyolitinin Zeta Potansiyelinin Tayini**" başlıklı **Fizik** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 12/11/2007 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Prof. Dr. ERTUĞRUL YÖRÜKOĞULLARI
Üye	: Yard. Doç. Dr. SALİH KÖSE
Üye	: Yard. Doç. Dr. MERYEM SAKIZCI

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET
Yüksek Lisans Tezi

ESKİŞEHİR YÖRESİ SEPIYOLİTİ'NİN
ZETA POTANSİYELİNİN TAYİNİ

Emine KORKMAZ

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI
2008, 82 sayfa

Bu çalışmada, Eskişehir-Sivrihisar yöresine ait sepiyolit XRD ve XRF analiz teknikleri ile mineralojik ve kimyasal analizleri yapılmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında, 0,5 ve 1 M HCl ile aktive edilmiş sepiolite süspansiyonlarının NaCl, KCl, LiCl, BaCl₂, CaCl₂, MgCl₂, NaNO₃, Ca(NO₃)₂, Na₂CO₃, Li₂CO₃, FeCl₃, Al(NO₃)₃, CuCl₂ gibi tek, çift ve üç sulu çözeltiler içerisinde microelektroforezis tekniği kullanılarak elektrokinetik özellikleri araştırılmıştır. Zeta potansiyel ölçümler esnasında doğal sepiyolit süspansiyonlarının genelde pH=8,5 civarında tampon pH oluşturdukları tespit edilmiştir. Doğal sepiyolit pH 2-11 aralığında yapılan zeta potansiyeli ölçümleri sıfır yük noktasının pH=5,5 civarında olduğunu göstermiştir. Tek ve çift değerlikli katyon ve anyonlar doğal ve asit aktive edilmiş sepiyolit yüzey yükünü çok fazla değiştirmezken üç değerlikli katyonlar yüzey yükünü negatiften pozitif çevirmiştir. Asit aktive edilmiş sepiyolit numuneleri genelde tüm elektrolit çözeltileri içerisinde doğal sepiyolite göre pozitif bölgeye doğru kaymıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında, doğal ve asit aktive edilmiş sepiyolit örnekleri üzerine Cu⁺² adsorpsiyonu incelenmiş, doğal haldeki sepiyolit asit aktive edilmiş sepiyolite göre Cu⁺² katyonlarını daha iyi adsorpladığı sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sepiyolit, Zeta Potansiyeli, Adsorpsiyon, Sıfır Yük Noktası, İyon Değişimi

ABSTRACT
Master of Science Thesis

**DETERMINATION OF ZETA POTENTIAL OF THE
SEPIOLITE FROM ESKİŞEHİR**

Emine KORKMAZ

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Physics Program**

**Supervisor: Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI
2008, 82 pages**

In present study, the analysis techniques and mineralogical and chemical analysis of sepiolite, which belongs to Sivrihisar region of Eskişehir, have been carried out. In the first stage of the study, the electrokinetics features have been searched along with natural sepiolite, 0.5 M and 1 M HCl activated sepiolite suspensions such as; NaCl, KCl, LiCl, BaCl₂ CaCl₂, MgCl₂ NaNO₃ Ca(NO₃)₂, Na₂CO₃ , Li₂CO₃ FeCl₃, Al(NO₃)₃, CuCl₂ in mono ,di and trivalent aqueous solutions using the technique, microelectrophoresis. During the zeta potential measures, it has been identified that natural sepiolite suspensions generally to tampon ph around pH=8.5. The measures of natural sepiolite ranging from pH 2-11 have shown that the point of zero is around pH=5.5

While mono and divalent cations and anions have not changed the surface charge of natural and acid activated sepiolite, trivalent cations have changed the surface charge from negative to positive. Acid activated sepiolite samples have shifted towards the positive region in nearly all electrolyte solutions when compared with the natural sepiolite.

In the second stage of the study, Cu⁺² adsorption have been studied on sepiolite and acid activated sepiolite samples and natural formed sepiolite has adsorbed Cu⁺² cations better than acid activated sepiolite.

Keywords: Sepiolite, Zeta Potential, Adsorption, Iso Electric Point, Ion Exchange

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmanın ortaya çıkmasında katkılarından dolayı danışmanlığımı üstlenen, değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI'na,

Deneysel çalıŐmalarımda zeta potansiyeli, adsorpsiyon bilgisi ve deneysel tecrübeleriyle deneysel çalıŐmalarıma yardımcı olan, ilgisini eksik etmeyen Sayın AraŐ. Gör. Dr. Sedef DİKMEN'e,

DTA ve TG analizlerimde yardımlarından dolayı AraŐ. Gör. Hasan BİRCAN'a,

Bana çalıŐmalarımda destek olan Sayın Prof. Dr. Önder ORHUN'a,

Bana tüm hayatım boyunca yetecek güven, sabır, doğru çalışma bilinci veren Sayın M.Ali ORHON'a ve

Çok sevdiğim aileme,

TeŐekkürlerimi sunarım.

Emine KORKMAZ
Ocak, 2008

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. SEPIYOLİT	5
2.1. Sepiyolitın Yapısı ve Özellikleri.....	5
2.1.1. Kristal yapısı.....	6
2.1.2. Mineralojik özellikleri.....	9
2.1.3. Fiziksel özellikleri.....	9
2.1.4. Fizikokimyasal özellikleri.....	10
2.1.5. Termal özellikleri.....	11
2.1.6. Yüzey alanı.....	11
2.1.7. Gözeneklilik.....	12
2.1.8. Aktif soğurma merkezleri.....	12
3. ADSORPSİYON	14
3.1. Adsorpsiyon Türleri.....	16
3.2. Adsorpsiyon İzoterm Tipleri.....	19
3.2.1. Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	19
3.2.2. Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	20
3.2.3. BET(Brunauer-Emmett-Teller) adsorpsiyon izotermi.....	21

4. İYON DEĞİŞİMİ.....	24
4.1. İyon Değişimi Prensipleri.....	24
4.2. İyon Değişim Kapasitesi.....	26
5. ZETA POTANSİYELİ.....	28
5.1. Elektriksel Çift Tabaka Modeli.....	29
5.2. Zeta Potansiyeli-Adsorpsiyon İlişkisi.....	32
5.3. Zeta Potansiyeli Ölçüm Yöntemleri.....	33
5.3.1. Elektroforesiz yöntemi.....	33
5.4. Zeta Potansiyelin Uygulama Alanları.....	35
6. KİRLLETİCİLER.....	38
6.1. Ağır Metaller.....	38
6.2. Bakır (Cu).....	39
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	40
7.1. Sepiyolitın Karakterizasyonu.....	40
7.1.1. XRF (X-Ray Fluorescence) ile numunenin kimyasal analizi.....	40
7.1.2. XRD (X-Ray Diffraction) ile numunenin mineralojik analizi.....	41
7.1.3. Termal analiz (DTA ve TGA).....	41
7.1.4. Özgül yüzölçümü ve katyon değişim kapasitesi.....	44
7.1.5. Sulu ortamdaki kimyasal davranışlarının incelenmesi.....	44
7.2. Zeta Potansiyeli Ölçümleri.....	46
7.2.1. Sepiyolitın sıfır yük noktasının (s.y.n.) belirlenmesi.....	46
7.2.2. Farklı değerlikli katyonlar varlığında sepiyolitın zeta potansiyel değişimi.....	49
7.3. Sepiyolit ile Cu ⁺² Adsorpsiyonu.....	59
8. DENEY SONUÇLARININ YORUMLANMASI.....	63
KAYNAKLAR.....	66
EKLER.....	70

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

1.1. Tetrahedral (a) ve oktahedral (b) tabakalar.....	6
1.2. (a) Brauner ve Precisinger 'e göre sepiyolit yapısının izdüşümü (b) Sepiyolit yapısındaki blok ve kanalların şematik gösterimi.....	7
3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun potansiyel enerji eğrileri.....	17
3.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki dönüşümü gösteren izobar adsorpsiyon eğrisi.....	18
3.3. Brunauer, Emmett ve Teller'in sınıflandırılmasına göre beş adsorpsiyon izoterm tipi birimleri.....	22
4.1. Çözeltiyle iyon değişimi.....	25
5.1. Sulu çözeltide bulunan bir mineral üzerinde, elektrik yükünün oluşumunu gösteren mekanizma.....	30
5.2. Zeta Potansiyelinin Oluşumu.....	31
5.3. Elektriksel Çift Tabaka Modeli.....	32
5.4. Zeta Potansiyeli Ölçümü Yapan Cihaz Örneği.....	34
5.5. Elektroforesis yöntemi ile zeta potansiyeli ölçülen bir çözelti içindeki parçacığın hareketi.....	34
5.6. Bir Numunenin Zeta Potansiyelinin Ölçüm Sonuçları Örneği.....	35
7.1. Sepiyolitın XRD Analizi.....	41
7.2. Sepiyolitın pH Profili.....	45
7.3. Sepiyolitın 1×10^{-3} M NaCl Varlığında s.y.n. Belirlenmesi.....	49
7.4. Doğal sepiyolitın tek değerlikli katyonik elektrolit çözeltileri NaCl, KCl, LiCl içinde konsantrasyona bağlı zeta potansiyeli değişimi grafiği.....	50
7.5. Doğal sepiyolitın çift değerlikli katyonik elektrolit çözeltileri BaCl ₂ , CaCl ₂ , MgCl ₂ içinde konsantrasyona bağlı zeta potansiyeli değişimi grafiği (ve tek değerlikli NaCl ile karşılaştırılması).....	51
7.6. Doğal sepiyolitın tek değerlikli anyonik elektrolit çözeltileri NaNO ₃ , Ca(NO ₃) ₂ içinde konsantrasyona bağlı zeta potansiyeli değişimi grafiği (ve tek değerlikli katyonik NaCl çözeltisi değerleri ile karşılaştırılması).....	51

7.7. Doğal sepiyolitın çift değerlikli anyonik elektrolit çözeltileri Na_2CO_3 , Li_2CO_3 içinde konsantrasyona bağlı zeta potansiyeli değişimi grafiği (ve tek değerlikli katyonik NaCl çözeltisi değerleri ile karşılaştırılması).....	52
7.8. Doğal sepiyolitın $\text{Al}(\text{NO}_3)_2$, FeCl_3 elektrolit çözeltileri konsantrasyona bağlı zeta potansiyeli değişimi grafiği (ve tek değerlikli katyonik NaCl çözeltisi değerleri ile karşılaştırılması).....	52
7.9. 0.5 M HCl ile aktive edilmiş sepiyolitın tek değerlikli katyonik elektrolit çözeltileri NaCl , KCl , LiCl içinde konsantrasyona bağlı zeta potansiyeli değişimi grafiği.....	53
7.10. 0.5 M HCl ile aktive edilmiş sepiyolitın çift değerlikli katyonik elektrolit çözeltileri BaCl_2 , CaCl_2 , MgCl_2 içinde konsantrasyona bağlı zeta potansiyeli değişimi grafiği (ve tek değerlikli NaCl ile karşılaştırılması).....	53
7.11. 0.5 M HCl ile aktive edilmiş sepiyolitın tek değerlikli anyonik elektrolit çözeltileri NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ içinde konsantrasyona bağlı zeta potansiyeli değişimi grafiği (ve tek değerlikli katyonik NaCl çözeltisi değerleri ile karşılaştırılması).....	54
7.12. 0.5 M HCl ile aktive edilmiş sepiyolitın çift değerlikli anyonik elektrolit çözeltileri Na_2CO_3 , Li_2CO_3 içinde konsantrasyona bağlı zeta potansiyeli değişimi grafiği (ve tek değerlikli katyonik NaCl çözeltisi değerleri ile karşılaştırılması).....	54
7.13. 0.5 M HCl ile aktive edilmiş sepiyolitın $\text{Al}(\text{NO}_3)_2$, FeCl_3 elektrolit çözeltileri konsantrasyona bağlı zeta potansiyeli değişimi grafiği.....	55
7.14. 1 M HCl ile aktive edilmiş sepiyolitın tek değerlikli katyonik elektrolit çözeltileri NaCl , KCl , LiCl içinde konsantrasyona bağlı zeta potansiyeli değişimi grafiği.....	56
7.15. 1 M HCl ile aktive edilmiş sepiyolitın çift değerlikli katyonik elektrolit çözeltileri BaCl_2 , CaCl_2 , MgCl_2 içinde konsantrasyona bağlı zeta potansiyeli değişimi grafiği (ve tek değerlikli NaCl ile karşılaştırılması).....	56
7.16. 1 M HCl ile aktive edilmiş sepiyolitın tek değerlikli anyonik elektrolit çözeltileri NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ içinde konsantrasyona bağlı zeta potansiyeli değişimi grafiği (ve tek değerlikli katyonik NaCl çözeltisi değerleri ile karşılaştırılması).....	57

7.17. 1 M HCl ile aktive edilmiş sepiyolitın çift değerlikli anyonik elektrolit çözeltileri Na ₂ CO ₃ , Li ₂ CO ₃ içinde konsantrasyona bağlı zeta potansiyeli değişimi grafiği (ve tek değerlikli katyonik NaCl çözeltisi değerleri ile karşılaştırılması).....	57
7.18. 1 M HCl ile aktive edilmiş sepiyolitın Al(NO ₃) ₂ , FeCl ₃ elektrolit çözeltileri konsantrasyona bağlı zeta potansiyeli değişimi grafiği.....	58
7.19. Sepiyolit Üzerine Bakır (Cu ⁺²) Adsorpsiyonu.....	61
7.20. Asitle aktive edilmiş ve doğal sepiyolitın Cu ⁺² Zeta Potansiyeli ölçümü....	61

ÇİZELGELER

	<u>Sayfa</u>
1.1. Tipik kil minerallerinin pH=7'de belirlenmiş KDK değerleri	2
4.1. Sepiyolite ait bazı katyon değişim kapasitesi değerleri	27
7.1. Sepiyolitin XRF ile kimyasal analizi	40
7.2. Sepiyolit ile Cu ⁺² Adsorpsiyonu	60

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Å	: Angstrom
K.D.K	: Katyon Değişim Kapasitesi
C	: Konstrasyon
C_i	: Başlangıç konsantrasyonu
C_d	: Denge konsantrasyonu
Q	: Adsorplanan madde miktarı
V	: Hacim
T	: Sıcaklık
s.y.n.	: Sıfır yük noktası
i.e.p.	: İzoelektrik nokta
E	: Elektrik alan
U	: Mobilité
ϵ_r	: Ortamın statik dielektrik sabiti
ϵ_0	: Boşluğun geçirgenliği
η	: Viskozite
ζ	: Zeta potansiyeli
XRF	: X-Ray Fluorescence
XRD	: X-Ray Diffraction
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
TGA	: Termogravimetrik Analiz

1. GİRİŞ

Sepiyolit, fillosilikat (tabakalı silikat) grubuna dahil sulu magnezyum silikat bileşimli kil mineralidir. Tetrahedral ve oktahedral oksit tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir (Vicente Rodriguez ve diğ., 1994).

Tabiatta sepiyolit zenginleşmeleri, kabaca iki farklı tipte bulunmaktadır. Bunlardan birinci tip sepiyolit oluşumu, ülkemizde özellikle Eskişehir yöresinde ve Konya-Yunak civarında bulunan “lületaşı (meerschau) ’dır. Bir diğer önemli sepiyolit oluşumu ise, sanayi sepiyoliti veya tabakalı sepiyolit olarak da adlandırılan sedimanter sepiyolitlerdir. DPT 2001 çalışma raporuna göre, bunlara daha çok Eskişehir-Sivrihisar ve Mihaliççık-Yunusemre yörelerinde rastlanmaktadır. Ayrıca volkanosedimanter kökenli malzemelerin (vitrik tuf-kül tufü) diyajenetik süreçler içerisinde, yeraltı ve yerüstü sularının da etkisi ile değişimi sonucu oluşmuş sepiyolit, özellikle Na-sepiyolit (loughlinit) yataklanmalar da önemli bir yer tutar. (Eskişehir-Mihaliççık-Koyunağılı). Bunlardan başka ekonomik yataklanmalar oluşturmamasına rağmen, dünyada ve ülkemizde tanımlanmış pek çok farklı oluşum şekillerine sahip sepiyolit türleri mevcuttur. Bunlardan bazıları; Fe-sepiyolit, ksilit, Ni-sepiyolit, Mn-sepiyolit, Al-sepiyolit ve volkanosedimanter malzemelerin hidrotermal alterasyon ürünü olan Al, Fe-sepiyolittir (Bolu-Kıbcık, Çankın-Orta).

Sepiyolit genellikle çeşitli killere ve karbonatlar, kuvarz, feldispat, fosfat gibi kil olmayan minerallerle birlikte bulunur. Dünya’da sepiyolit en çok bulunduğu yerler İspanya’da Vellacas, Türkiye’de Eskişehir, Madagasgar’da Ampandrandava, Amerika’da Nevada, Tanzanya, Kore ve Fransa’dır. Maden Teknik Arama Enstitüsü’nün (MTA) değişik projeler kapsamında yaptığı çalışmalarda, İspanya’dan sonra Dünya’nın en büyük sepiyolit rezervlerinin Türkiye’de olduğu ve üç ayrı kalitede sepiyolit varlığı tespit edilmiştir.

Kaygan görünümlü, ince taneli, toprağımsı bir yapıya sahip tabakalı sepiyolit, genellikle beyaz, krem, gri veya pembe renkli olabilmektedir. Sepiyolit gözenekli (poroz) bir yapıya sahiptir. Yoğunluğu 2-3 g/cm³ arasında olup, çok gözenekli olan türlerin yoğunluğu zaman zaman birin altına düşebilmektedir.

Kuruduđu zaman yoğunluğu dűseceđinden suda yűzme ۆzelliđi gۆsterir. Sepiyolitın kuruma sıcaklığı 40 ۆC' dir. Erime sıcaklığı ise 1400-1450 ۆC arasında değişmektedir. Kil mineralleri bazı katyon ve anyonları adsorbe ederek onları değişebilen durumda tutarlar. Sepiyolitın ihtiva ettiği değişebilir katyonlar, oktahedral tabakada yer alan Mg^{+2} ve az miktarda Fe^{+3} iyonları ile yapraklararası katyonlar diye adlandırılan ve eser miktarda bulunan Ca^{+2} , Na^{+2} ve K^{+} iyonlarıdır. Katyon değişim kapasitesi (KDK), 100 g mineralin adsorpladığı katyonun mili equivalent (meq/100 g) olarak ifade edilmesidir. Katyon değişim kapasitesi, Si^{+4} ' un ۆç değerlikli katyonlarla yer değiştirmesi sonucu açığa çıkan ve bűyűk ۆlűde kristal içi yer değiştirmelerle dengelenmeye çalışılan elektriksel yűkűn kompanse edilmesi ihtiyacına ve lif kenarlarındaki kırılmış bağların varlığına dayalıdır. Sۆz konusu kırılmış kimyasal bağlar, ۆzellikle daha iyi kristal formlar gۆsteren sepiyolitlerde, katyon değişim kapasitesinin en ۆnemli etkenidir. Bazı kil minerallerinin pH=7'de belirlenmiş KDK değerleri izelge 1.1'de verilmektedir (oka, 1993; Breck, 1974).

Çizelge 1.1. Tipik kil minerallerinin pH=7'de belirlenmiş KDK değerleri (oka, 1993; Breck, 1974)

KİL MİNERALLERİ	KATYON DEĞİŞİM KAPASİTESİ SINIRLARI (meq/100 g)
Montmorillonit (Smektit)	80–150
Vermikűlit	100–150
Zeolit	170–260
Sepiyolit-Atapulgit	20–30
Kaolinit	3–15

Sepiyolit kendine has yapısı itibariyle son derece yűksek bir sorpsiyon ۆzelliđine sahiptir ve kendi ağırlığının 200–250 katı kadar su tutabilir. Sepiyolitın genleşme ۆzelliđi yoktur. Yűzey alanı, yaklaşık olarak 800–900 m²/g'dır. Diđer killerde olduğu gibi, sepiyolitın yűzey alanı ve gۆzenekliliđi ısıl aktivasyon veya her ikisi de uygulamalarla değiştirilebilmektedir. (Alvarez, 1984). Sepiyolitik

suda kolayca dağılır. Sepiyolitın Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO içeriği ve ateş kaybı daha fazladır.

Sepiyolit şu alanlarda kullanılmaktadır; yüksek porozitesi nedeniyle gaz ve sıvıların temizlenmesinde absorban olarak, leke çıkartma amacıyla, otomobil sanayinde yakıt temizleme ve korozyona dayanıklı oto boyası imalinde, füze ve diğer uzay araçlarının yalıtılmasında, hafif yapı malzemesi olarak, ülsere karşı ilaç olarak, iyon değiştirici olarak, parafinlerin ayrılmasında, evcil hayvanların altına yaygı malzemesi olarak kullanılır (Sabah ve Çelik, 1998).

Dünya sedimanter sepiyolit üretiminin büyük bir 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 (İrkeç, 1995).

Maden Tetkik Arama Enstitüsü M.T.A'nün değişik projeler kapsamında yaptığı çalışmalarda, İspanya'dan sonra dünyanın en büyük sepiyolit rezervlerinin Türkiye'de olduğu ve üç ayrı kalitede sedimanter kökenli sepiyolitın varlığı tespit edilmiştir.Türk sepiyolitinin, yüksek kalitesi ve lif boylanm kısa olması dolayısıyla kanserojen etkisinin olmaması nedeniyle, emsallerine nazaran daha avantajlı olduğu belirtilmiştir (Sabah ve Çelik, 1998).

Sepiyolit, yüksek yüzey alanı, lifsi ve gözenekli yapısı, fiziko-kimyasal aktivitesi vb gibi özelliklerinden dolayı adsorban killer arasında yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Sepiyolitın birçok kullanım alanlarının olduğu, gün geçtikçe bu alanlarındaki çeşitliliğinin arttığı ve Türkiye'nin sepiyolit rezervi açısından dünyada ön sıralarda bulunduğu göz önüne alındığında, sepiyolitın ülkemiz için çok önemli mineralleri olduğu anlaşılmaktadır. Sepiyolit ilaç ve kauçuk sanayinde, tarım, hayvancılık ve besicilik sektöründe, endüstriyel atık suların arıtılmasında, atık baca gazlarının ve çevrenin temizlenmesinde kullanılmaktadır (İrkeç,1993). Sepiyolitın, *Musca Domestica* ve *Tribolium Castaneum* gibi haşereleri öldürücü bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca sepiyolitın jel yapıcı özelliği, mide ve bağırsak duvarlarındaki mukoz membranin korunmasına imkân sağladığından, gastrit asidite tedavisinde anti-asit üretimi amacıyla

kullanılabileceği tespit edilmiştir. Chambers, sepiyolitın mükemmel renk giderme özelliğine sahip olduğunu bulmuş ve ayrıca düşük oranda sepiyolit katkısının normal ağartma killerinin renk gidermedeki etkinliğini artırdığını belirtmiştir. Sepiyolit ve aktif karbon kullanılarak sigara dumanı üzerinde yürütölen araştırmalar, sepiyolitın sigara dumanındaki gazları yoğun bir şekilde absorbe etmesinin yanı sıra seçimli absorpsiyon özelliğine de sahip olduğunu göstermiştir.

Sepiyolitın içinde bulunacağı sistemin kimyasal yapısını incelemek için, yüklü kısımların meydana getireceği elektriksel etkiler dikkate alınmalıdır. Su veya bir çözeltili içine konulan katı madde yüzeyinin elektriksel bir yük kazanması, potansiyel tayin eden iyonlar vasıtasıyla meydana gelmektedir. Yüzeyle zıt işaretli iyonlar, yüzey yakınında toplanarak, yüzey elektrik yükünü dengelemeye çalışacaklardır (Ersoy, 2000).

Bu çalışmada, Eskişehir –Sivrihisar yöresi sepiyolit örneklerinin farklı konsantrasyonlardaki elektrolit çözeltileriyle aktiflenerek yüzey yükü ölçümleri zeta potansiyelleri ölçölmüş, pH ve iyon konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak elde edilen bulgularla yüzey özelliklerindeki değişmeler tartışılmıştır. Sepiyolitın Cu^{+2} iyonları adsorpsiyonu incelenmiş, kirleticiler arasında bulunan bakır iyonu ile ilgili zeta ve adsorpsiyon değerleri bulunmuştur.

2. SEPIYOLİT

2.1. Sepiyolitin Yapısı ve Özellikleri

Sepiyolit, fiber yapıya sahip bir magnezyum hidro silikat mineralidir. Sepiyolitin rengi beyaz, krem, pembe ve organik madde içeriğine bağlı olarak koyu kahverengi olabilir. Mürekkep balığının sefia kemik yapısını andırdığı için adını buradan almaktadır. Tabiatta saf veya kil ya da kil dışı minerallerle karışık halde bulunabilir (Sabah ve Çelik, 1998).

Sepiyolitin yapısını tanımlamaya yönelik ilk çalışma Longchambon tarafından yapılmıştır. Daha sonra Nagy ve Bradley ve Brauner ve Preisinger modellerini geliştirmişlerdir. İki model arasında zeolitik su molekülü sayısı ve oktahedral katyon sayısı farklıdır. Nagy ve Bardley modeline göre sepiyolitin yapısal formülü aşağıdaki gibi verilmiştir (Nagy ve Bradley, 1955):

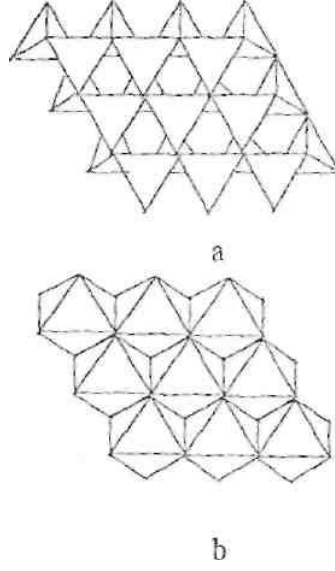


Brauner ve Preisinger modeline göre ise; sepiyolitin yapısal formülü aşağıdaki gibi verilmiştir (Martin Vivaldi ve Fenoll Hach-Ali, 1969):



Bu iki model kristal boyut açısından aynı olmasına rağmen oktahedral katyon sayısı Nagy ve Bradley modelinde 8, Brauner ve Preisinger modelinde 9'dur.

Sepiyolit, magnezyum ve silisyum esaslı ana kaya parçacıklarının yerin değişik derinliklerindeki başkalaşım katmanları içinde hidrotermal etkilerle su kazanması sonucu oluşur. Tetrahedral ve oktahedral oksit tabakaların istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir. Sepiyolitin kristal yapısı Şekil 1.1' de verilmektedir.

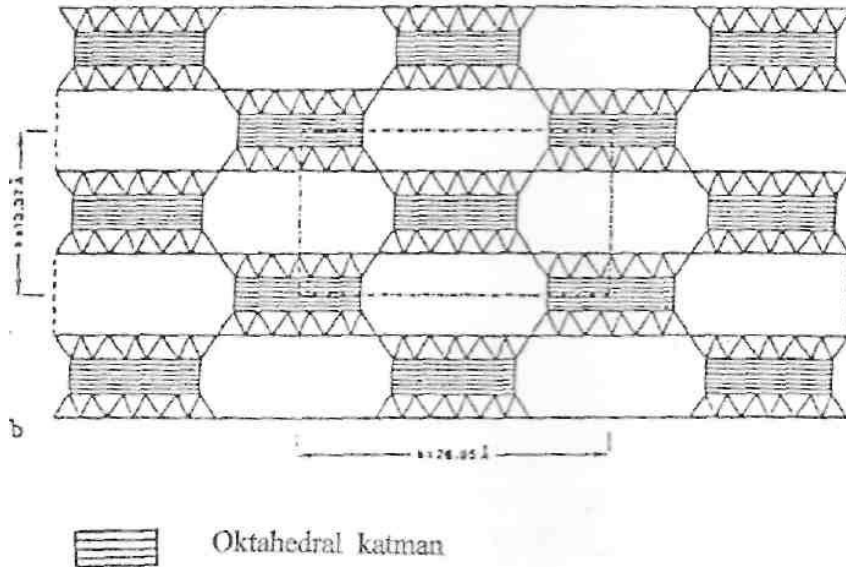
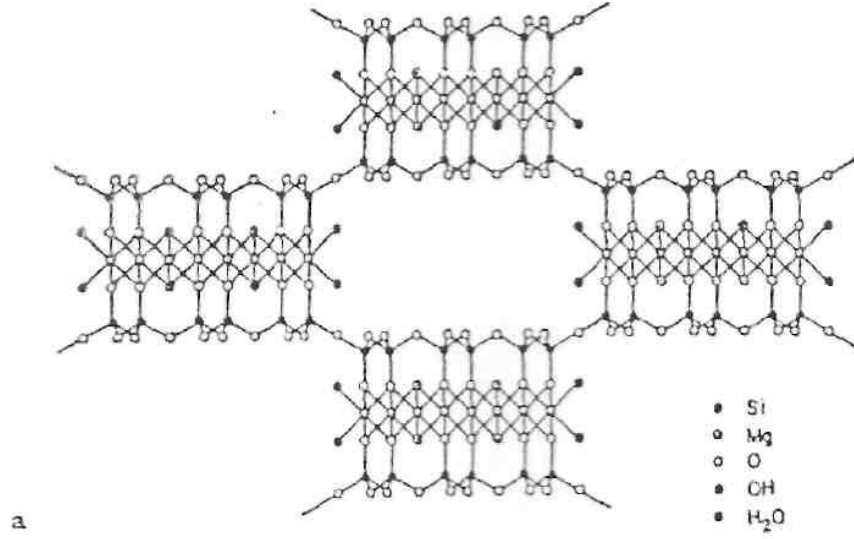


Şekil 1. 1. Tetrahedral (a) ve oktahedral (b) tabakalar (Zoltai ve Stout 1984)

Sepiyolit tabiatta iki değişik yapıda görülmektedir. Bunlardan birincisi; amorf, kompakt halde ve masif yumrular şeklinde olan ve dış görünüşü denizköpüğünü andıran lületaşı adı ile bilinen α -sepiyolit, ikincisi ise; küçük, yassı ve yuvarlak partiküller veya amorf agregalar halinde oluşan β -sepiyolittir.

2.1.1. Kristal yapısı

Sepiyolitin lifsi yapısı, talk benzeri zincirlerden ileri gelmekte olup, iki oktahedral tabakaya bağlanmaktadır. Tetrahedral tabakalar süreklilik göstermesine rağmen, her altı tetrahedral birimde bir kez bunlar ters dönmektedir. Bu dizilim, lif eksenine boyunca kanal yapısının oluşmasına neden olmaktadır. Su ve diğer sıvı ve gazların girişine uygun olan bu kanalların kesiti, $3.6 \times 10.6 \text{ \AA}$ 'dur (Serratos, 1978).



▲▲▲ Tetrahedral katman

Şekil 1.2. (a) Brauner ve Preisinger'e göre sepiyolit yapısının izdüşümü

(b) Sepiyolit yapısındaki blok ve kanalların şematik gösterimi. Noktalı çizgiler birim hücreyi göstermektedir ($a = 13.37 \text{ \AA}$; $b = 26.95 \text{ \AA}$)

Sepiyolit yapısında bulunabilen dört tip su molekülü tanımlanmıştır:

i. Higroskopik su (kaba nem): Sepiyolit yüzeyine adsorplanmış su molekülüdür.

ii. Zeolitik su: Kanal içlerinde veya yüzeyde hidrojen bağları ile bağlanmış adsorpsiyon suyudur. Şeritler arasındaki dikdörtgen kanallarda, Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonları ile birlikte değişen miktarlarda zeolitik su bulunur.

iii. Kristal suyu (bağlı su): Talk benzeri zincirlerin kenarlarında bulunan ve yapıdaki oktahedral tabakanın uç magnezyum koordinasyonunda yer alan su molekülüdür.

iv. Hidroksil suyu (bünye suyu): Yapıdaki oktahedral tabakanın ortasında, magnezyum koordinasyonunda, yer alan hidroksil gruplarının bozunması sonucu oluşan su molekülleri. Yapı formülünde $(OH)_2$ olarak gösterilen su molekülleri ise, şeritin kenarlarındaki oktahedral Mg'a koordine olurlar (Jones ve Galan, 1988).

Kasyon değişim kapasitesi 25-45 meq/100 g sepiyolit civarındadır. Bu değer sepiyolitlerin değişen kristal kompozisyonlarına göre değişmektedir (Martin Vivaldi ve Fenoll Hach-Ali, 1969). Bu değişimler, farklı sepiyolitlerin (kahverengi, beyaz, gri gibi) farklı kristal kompozisyonlarına bağlı olabilir. Kasyon değişim kapasitesi, Si'nin üç değerlikli kasyonlarla yer değişim sonucu açığa çıkan ve büyük ölçüde kristal içi yer değişimlerle dengelenmeye çalışılan elektriksel yük ihtiyacına ve lif kenarlarındaki kırılmış bağların varlığına dayalıdır. Söz konusu kırılmış kimyasal bağlar, özellikle daha iyi kristalleşme gösteren sepiyolitlerde, kasyon değişim kapasitesinin en önemli etkenidir (Jones ve Galan, 1988).

Sepiyolit oktahedral ve tetrahedral yapısı içinde ayrıca Fe^{+3} , Al^{+3} , Mn^{+2} , Ni^{+2} ve Cu^{+2} iyonları yer almaktadır. Magnezyum sepiyoliti en yaygın bulunan türdür. Bu sepiyolitten başka yapısında bulundurduğu iyonlara göre alüminyum sepiyoliti, demir sepiyoliti (xylotile), nikel sepiyoliti ve sodyum sepiyoliti (loughlinete) tanımlanmaktadır. Türkiye'de tanımlanan sepiyolit türleri Eskişehir yöresinde sodyum sepiyoliti ile Ankara-Beypazarı ve Uşakgöl yöresinde alüminyum ve demir sepiyolitleridir. Sepiyolit, kimyasal özelliklerini pH 8'e kadar korur, ancak; pH 9 olduğunda sepiyolit süspansiyonunun vizkozitesinde ani

bir düşüş gözlenmektedir. Sepiyolit partikülleri yüzeyindeki Silanol (Si-OH) grupları, belli derecede asit özelliğine sahiptir ve katalizör ya da reaksiyon merkezi olarak kullanılabilir. Sepiyolit minerali asitle saflaştırılabilmektedir. Ayrıca sepiyolit asitle muamelesi ile adsorbe katyonları uzaklaştırılmakta ve yüzey alanında artış elde edilmektedir. Asit ön işlemi mineralin kristal ve gözenek yapısında ve kimyasal bileşiminde değişimlere neden olmaktadır. Ayrıca asit aktivasyonu ile gözenek yapısında meydana getirilen ön iyileştirme ısı etkileri ile oluşan kristal çökmeyi sınırlamaktadır. Böylece orijinal sepiyolit mineralinde sıcaklık artışı ile kristal içerisindeki gözeneklerde gözlenen kütle taşınım sınırlamasının etkisi azalmaktadır (Inukai ve ark. 1994; Balcı, 1996; Myriam ve ark. 1998).

2.1.2. Mineralojik özellikleri

Fersman, doğada bulunan sepiyolit formlarını iki grupta toplamıştır. Uzun lif demetleri şeklinde bulunan sepiyolite; α - ya da parasepiyolit ve amorf agregalar veya küçük, yassı, yuvarlak partiküller şeklinde bulunan sepiyolite; β -sepiyolit ismi verilmiştir. Türkiye’de, Eskişehir yöresinde bulunan sepiyolit β -sepiyoliti formunda olup, topraklar şeklinde ortaya çıkmaktadır (Martin Vivaldi ve Fenoll Hach-Ali, 1969).

Sedimanter tabakalar halinde çökelen sepiyolitlerde, sepiyolit minerali %90’ı aşan oranlarda bulunur. Buna eşlik eden minerallerde genelde dolomit ve smektit grubu killeri ile manyezit, paligorskit ve detritik mineralleridir. Bunların haricinde kil dışı karbonat mineralleri, kuvarz, feldspat ve fosfatlar da olabilmektedir. Ayrıca sepiyolit kiline renk veren organik maddenin oranı %10’nu aşmaz. Dolomitli sepiyolitler çoğunlukla %50 ve daha fazla oranlarda sepiyolit içerirler. Sepiyolit içeriğinin %50’nin altına düştüğü durumlarda, malzeme sepiyolitli dolomit niteliği kazanır (Yenişol, 1992).

2.1.3. Fiziksel özellikleri

Sepiyolit liflerinin uzunluğu 0.2 μm ile 25 μm arasında değişmektedir. Ancak Madagaskar (Ampveverava) ve Çin sepiyolitleri buna uymamaktadır; bu

sepiyolitlerin lif uzunluğu mm hatta cm mertebesine kadar ulaşabilmektedir. Liflerin genişliği genellikle 100-300Å arasında, kalınlıkları ise 50-100Å arasında bulunmaktadır. Sepiyolitın özgül ağırlığı 2.8 g/cm³ civarındadır. Gözenek sayısı arttıkça özgül ağırlığı azalmaktadır. Özgül ağırlığı birin altına düşen sepiyolitler bulunmaktadır (Vivaldi ve Fenoll Hach-Ali, 1969; Serratos, 1978). Doğada bulunan sepiyolitlerin rengi; beyaz, krem, pembe veya organik madde içeriğine bağlı olarak Sivrihisar'ın güneyindeki neojen havzasındaki bazı türlerde olduğu gibi, koyu kahverengi ve siyah olabilmektedir.

Kaygan görünümlü, ince taneli, toprağımsı bir yapıya sahip olan tabakalı sepiyolit, genellikle beyaz, krem, gri veya pembe renkli olabilmektedir. Gözenekli yapıya sahiptir ve ortalama mikropor çapı 15Å, mezopor yarıçapı ise 15-45Å arasında değişmektedir. Nemli olduğunda tırnaklan çizebilir, dil ile dokunulduğunda kil gibi çeker. Kuruma sıcaklığı 40°C olup, kuruduğu zaman yoğunluğu azalır ve suda yüzme özelliği gösterir. Sepiyolitın genleşme özelliği yoktur (Sabah ve Çelik, 1998).

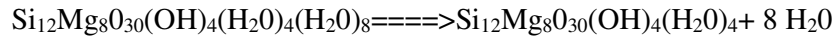
2.1.4. Fizikokimyasal özellikleri

Fizikokimyasal özellikler, kil minerallerinin mikro yapısını ve jeoteknik özelliklerini etkilemektedir. Bu özelliklerin bilinmesi, kil minerallerinin değişik çevre şartları altındaki davranışlarının tahmininde önemli rol oynamakta ve teknolojik uygulamalara baz teşkil etmektedir. Zeolitik su, yapısal zincirlerin kenarlarında magnezyum iyonlarına koordine olmuş su molekülleriyle hidrojen bağı oluşturur. Asit aktivasyonu, ısıl aktivasyon, yüzey modifikasyonları, kolloidal özellikleri ve sorptif davranışlar da fizikokimyasal incelemelerin bir parçasıdır (Tekin, 2004).

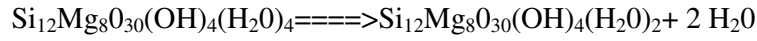
2.1.5. Termal özellikleri

Doğal halde sepiyolit, fiziksel olarak adsorplanmış, hidroskopik, zeolitik, kristal yapıda bulunan ve hidroksil suyu olarak dört çeşit su içermesi sebebiyle sepiyolite ısı işlem uygulandığı zaman değişik yapısal davranışlar gösterir ve yapısal değişimlere uğrar. Sıcaklığa bağlı olarak yapıdaki değişim şöyledir:

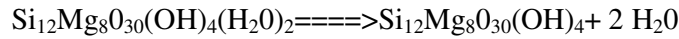
i. 20–200 °C zeolitik su kaybı:



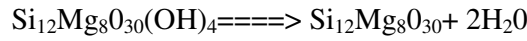
ii. 200–400 °C kristal suyun yansının kaybı:



iii. 400–550 °C kristal suyun diğer yansının kaybı:



iv. 550-875 °C dehidrosiklasyon :



20–200 °C’de higroskopik ve zeolitik su kaybı. 200-400 °C’de zayıf bağlı kristal su kaybı, 400-550 °C’de kuvvetli bağlı su kaybı, 550-875 °C’de faz dönüşümü veya dehidrosilasyon olmaktadır (Kara, 1999).

2.1.6. Yüzey alanı

Sepiyolit yapılarında bulunan kanalların kesiti $3.6 \times 10.6 \text{ \AA}$ alınırsa, 900 m^2/g olarak elde edilmektedir. Bunun 500 m^2/g kadarı iç yüzeylere, 400 m^2/g ’ı ise dış yüzeylere aittir. Yüzey alanı ölçümleri, kullanılan absorban molekülünün yapı içerisindeki kanallara nüfuz etme kapasitesine göre değişmektedir (Kara, 1999).

Sıcaklık artışına paralel olarak yüzeyde ve kanallarda adsorplanan suyun uzaklaşması ile yüzey alanının arttığı belirlenmiştir. Azot molekülü ile yapılan çalışmalar sonucu yüzey alanı 250-360 m^2/g olarak ölçülmüştür. 300°C’ den yüksek sıcaklıklarda kristal yapısındaki değişimlerden dolayı yüzey alanında ani bir düşüş gözlenmiştir (Preisinger, 1959).

2.1.7. Gözeneklilik

Sepiyolit gözenekli bir yapıya sahiptir. Bu gözenekler, yarıçaplarına göre mikro, mezo ve makro gözenekler şeklinde olabilmektedir. Sepiyolitın gözenek boyutu asit, baz ve elektrolit aktivasyonu gibi kimyasal işlemlerin yanında ısı aktivasyonu da değiştirilebilmektedir. Sepiyolit, 300°C' nin üzerinde ısıtıldığında, gözenek yarıçapı küçük olan porların sayısında azalma olduğundan, yüzey alanında düşme gözlenmektedir. 500°C'nin üzerinde, yüzey alanı daha da düşmektedir. Bunun sebebi; liflerin daha sık paketlenmesi ve bu yüzden de porların hacminin ve yarıçaplarının azalmasıdır. Sepiyolitın yüzey alanı, % 5'lik HCl çözeltisiyle muamele edildiğinde artmaktadır. Bunun nedeni, sepiyolitın yüzey dokusunda yarıçapı 10Å'dan küçük olan porların tahrip olması ve 10–50Å arasındaki por yüzdesinin artmasıdır. 1 N veya daha düşük konsantrasyonlarda HNO₃ ile muamelenin ardından 200°C'ye kadar ısıtma, boyut dağılımını fazla değiştirmezken, por sayısında artış gözlenmektedir. Daha yüksek sıcaklıklara ısıtma ise porları tahrip etmektedir (Kara ve ark.1996).

2.1.8. Aktif soğurma merkezleri

Kil minerallerinin iç yapıları ve kimyasal bileşimleri baz alınarak yapılan sınıflamaya göre sepiyolit, kristalin killerin zincir yapılı olan grubuna aittir. Zincir; minerallerin kristal yapılarında 3 tür aktif soğurma merkezi bulunmaktadır (Serratoosa, 1978).

i. 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.

ii. Yapıdaki zincirlerin kenarlarında magnezyum iyonlarıyla koordine olmuş su molekülleri. Bunlar, sorplanan türlerle hidrojen bağı oluşturabilir.

iii. Lif eksenini boyunca uzanan Si-OH gruplarıdır. Bunlar tetrahedral tabakanın dış yüzeylerindeki Si-O-Si bağlarının kırılması sonucu oluşurlar. Söz konusu kırılmadan doğan artı veya eksi yük, bir proton veya bir hidroksil molekülü ile bağlanarak yükünü nötralleştirir. Bu gruplar, lif eksenini boyunca 5Å aralıklarla

dizilim gösterir ve bunların sıklığı kristalin doğal yapısıyla, liflerin boyutlarıyla ilişkilidir. Bu Si-OH grupları, sepiyolitın dış yüzeyinde adsorplanan moleküllerle etkileşime girebilir ve belirli organik reaktiflerle kovalent bağ oluşturma yeteneğine sahiptir (Tekin, 2004).

3. ADSORPSİYON

Çözeltide çözülmüş ürünlerin ayrılması için en etkili yöntemlerden birisi de adsorpsiyondur. Adsorpsiyon, çözülmüş halde bulunan maddelerin uygun bir ara yüzeyde toplanması temeline dayanmaktadır. Genellikle ara yüzey bir katı olmaktadır. Adsorpsiyon bir akışkan içindeki moleküllerin bir katı ya da sıvı yüzeyi üzerinde, kendiliğinden toplanması olayı olarak da tarif edilebilir. Bir katı-sıvı veya katı-gaz ara yüzeyindeki konsantrasyon değişimine adsorpsiyon denir. Yüzeyde konsantrasyonu artmış olan cisme adsorplanmış madde, adsorplayan maddeye de adsorban ya da adsorplayıcı madde adı verilir. Sıvıların, yüzeydeki mikroskopik çatlaklarda ve gözeneklerde yoğunlaşmasına kılcal adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon, taneciklerin tüm yüzeylerinde ve kenar çizgileri üzerinde gerçekleşmesi halinde yüzey doymuştur denilir. Gazlar için aynı durum yüksek basınç ve düşük sıcaklık hallerinde görülür. Belirli bir adsorpsiyondan sonra, adsorplanan madde etrafındaki ortamla bir dengeye ulaşmaktadır (Kara, 1999).

Adsorpsiyon olayı, maddenin ara yüzeyinde bulunan moleküller arasındaki kuvvetlerin dengelenmemiş olmasından ve Van der Waals kuvvetlerinden ileri gelir. Adsorpsiyon ile absorpsiyon olayını karıştırmamak gerekir. Absorpsiyon olayında, sorplanan madde absorplayıcı maddenin içine doğru yayılır (örneğin suyun bir sünger tarafından, su buharının kalsiyum klorür tarafından soğurulması absorpsiyon olayıdır). Absorpsiyonda madde cismin içine doğru yayılır, adsorpsiyonda ise ara yüzeyde bir birikme oluşmaktadır. Herhangi bir katı örgüsü içindeki atom veya moleküller fiziksel ya da kimyasal etkileşimlerden dolayı kuvvetli iyonik bağlarla veya zayıf Van der Waals çekim kuvvetleri arasında değişen bağlayıcı kuvvetlerin etkisi altında bir arada bulunmaktadır (Kara, 1999).

Bir adsorpsiyon işlemi etkileyen faktörler şunlardır:

- i. Adsorbentin fiziksel ve kimyasal özellikleri; yüzey alanı, gözenek boyutu, kimyasal bileşimi vb.
- ii. Adsorplanan bileşenin fiziksel ve kimyasal özellikleri; moleküler boyut moleküler polarite, kimyasal bileşimi vb.
- iii. Akışkan derişimi
- iv. Akışkanın özellikleri: pH, sıcaklık

v. Sistemin alıkonma süresi.

Bütün katıların adsorplayabilme özelliğinin yanı sıra verilen kütleyle göre büyük yüzey alanına sahip olması gerekmektedir. Bu nedenle bazı adsorplayıcı maddeler: silika jel aktif kömür, moleküler elekler (zeolit), alüminyum temelli bileşenler ve doğal kil mineralleri (sepiyolit) özellikle daha etkilidir. Bu maddeler çok gözenekli bir yapıya ve büyük yüzey alanına sahiptirler. Adsorpsiyon kapasitesi çeşitli aktifleştirme işlemleriyle artırılabilir. Isıl işlem, asitle muamele, damıtma ve kurutma gibi işlemler kullanılmaktadır.

i. Adsorbent için verilen aşağıdaki özellikler adsorpsiyon hızını etkiler.

ii. Büyük yüzey alanı adsorpsiyon kapasitesini artırır.

iii. Büyük gözenek boyutu, büyük moleküller için adsorpsiyon kapasitesini artırır.

iv. Çözünen maddenin çözünürlüğü azaldıkça adsorpsiyon kapasitesinde artış olur. Bu nedenle hidrokarbonlar için molekül ağırlığı arttıkça adsorpsiyon hızı da artar.

v. Sıcaklık değişimleri adsorpsiyon kapasitesini etkiler.

Moleküllerin katı yüzeyinde, gaz içindeki durumlarına göre daha düzenli bir biçimlenmeye sahip olduklarından, serbestlik derecesi de azaldığı için entropi değişimi de negatif olacaktır. ($\Delta S < 0$). İşlemin kendiliğinden oluşması için serbest enerji değişimi negatiftir. ($\Delta G < 0$).

$$\Delta G = \Delta H - \Delta T \quad (3.1)$$

T: Sıcaklık

H: Entalpi

S: Entropi

G: Serbest enerji

Bu ilişkiye göre (Eşitlik 3.1) sabit sıcaklıkta, entalpi değişimi, ΔH , her zaman negatif olacaktır. Bu nedenle adsorpsiyon daima ekzotenniktir (Gregg ve Sing, 1982).

Adsorpsiyon ısısı, adsorbent ile adsorplanan moleküller arasında oluşan kuvvetlerin büyüklüğünün arasındaki etkileşimin bir göstergesidir. Adsorbent bir karışım ile temas ettirildiğinde, karışımı meydana getiren değişik türdeki moleküllerin adsorpsiyon enerjilerine bağlı olarak adsorbent üzerindeki

derişimleri farklı olmaktadır. Adsorpsiyon yöntemleriyle ayırma, maddelerin bu özelliklerinden faydalanarak gazların gazlardan, sıvıların sıvılardan ve çözünenlerin çözeltilerden ayrılmasını kapsamaktadır.

3.1. Adsorpsiyon Türleri

Van der Waals ve Coulomb kuvvetleri ile gerçekleşen adsorpsiyona fiziksel adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyonun dengesi iki yönlü olup (tersinir), süreç çok çabuktur. Fiziksel adsorpsiyon ısısı düşük olup, çoğu gazlarda sıvılaşıma ısısı düzeyindedir ve adsorplanmış mol başına 10 kilokaloriden daha azdır. Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon genellikle azalmaktadır. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında da olabilir.

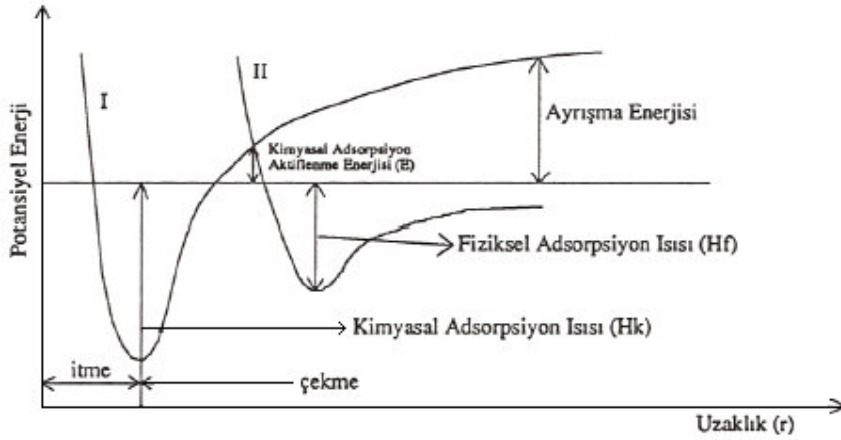
Fiziksel adsorpsiyon, adsorpsiyon esnasında ortamda oluşan kuvvetler açısından, elektrostatik ve disperse adsorpsiyon olarak iki şekilde sınıflandırılmaktadır. Elektrostatik adsorpsiyonda etkileşimin karşılıklı olarak dipol veya elektriksel yüklü taneciklerin yaklaşmasıyla meydana geldiği kabul edilmektedir. Adsorpsiyondaki etkileşim nötr haldeki moleküllerin birbirlerine yaklaşmasıyla oluşan tip ise, disperse adsorpsiyon olarak nitelendirilmektedir. Elektrostatik adsorpsiyonda etkili olan kuvvetler adsorban yüzeyinde kümelerin veya adacıkların oluşumunu meydana getirmektedir. Kümeleşme şiddeti adsorplanan maddenin molekül yapışma ve adsorban yüzeyindeki yoğunlaşma derecesine bağlı olup, tek veya çift tabakalı adsorpsiyon modelleri oluşturabilmektedir (Kara,1999).

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorplanan molekülle yüzey arasında elektron transferi olmaktadır. Yüzeyde tutulan parçacıklar adsorplayan yüzeydeki fonksiyonel gruplarla kimyasal etkileşime girmektedir. Genellikle yüksek sıcaklık aralığında oluşur ve adsorpsiyon sonucu ortaya çıkan ısı reaksiyon ısısı mertebesinde olup 50 kcal/mol düzeyindedir. Kimyasal adsorpsiyon yavaş ve tek tabakalı (monomoleküler) olmaktadır. Ayrıca, birçok hallerde, kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde gerçekleşmeyip aktif merkez denilen ve teorisi Taylor tarafından yapılmış olan bazı merkezlerde kendini gösterebilmektedir (Berkem ve Baykut, 1980). Kimyasal adsorpsiyonda adsorban

ile adsorplanan madde arasındaki bağıntının, tuz veya şalat türü komplekslerden meydana geldiği belirlenmiştir (Sabah, 1998; Sarıkaya, 1984).

Genellikle adsorpsiyon olayı sıcaklığa bağlı olarak değişebilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda olandan farklıdır. Yüksek sıcaklık adsorpsiyonu aktive edilmiş kimyasal adsorpsiyondur. Düşük sıcaklık adsorpsiyonu ise fiziksel olan Van der Waals adsorpsiyonudur. Fiziksel kuvvetler yapıya özel olmadığından, Van der Waals adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon ise ancak bu çeşit karşılıklı kimyasal etkileşimlerle meydana gelir (Berkem ve Baykut, 1980; Erkut ve Tüzün, 1984).

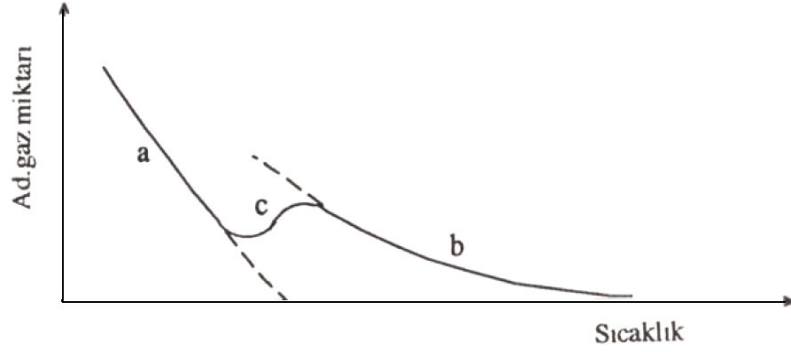
Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlar arasındaki fark Şekil 3.1.de potansiyel enerji eğrileri ile gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun potansiyel enerji eğrileri (Yörükoğulları, 1997; Dikmen, 2007)

Şekil 3.1’de adsorban yüzey ile adsorplanan molekül arasındaki uzaklık gösterilmektedir. Bu eğrilerden I eğrisi kimyasal adsorpsiyon, II eğrisi ise fiziksel adsorpsiyon eğrisini göstermektedir. I ve II eğrilerinin kesim noktası kimyasal adsorpsiyon için aktiflenme enerjisini belirler. Bu noktada molekül, bir tür adsorpsiyondan diğer adsorpsiyona enerjisinde bir değişim olmaksızın geçebilir. Aktivasyon enerjisi yüksek ise düşük sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon iyice azalır. Bu nedenden dolayı pratikte sadece fiziksel adsorpsiyon oluşacaktır. Katı

yüzeyinde belirli basınçta gaz adsorpsiyonu ile sıcaklık arasındaki ilişki Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Şekilde fiziksel adsorpsiyonu a eğrisi, kimyasal adsorpsiyonu ise b eğrisi göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyon hızının düşük olduğu durumlarda dengeye ulaşılmayan bölge c eğrisi ile gösterilmiştir (Yörükoğulları, 1997; Dikmen, 2007).



Şekil 3.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki dönüşümü gösteren izobar adsorpsiyon eğrisi (Yörükoğulları, 1997; Dikmen, 2007)

Adsorpsiyon olayının sebebi adsorplayıcı katının sınır yüzeyindeki moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasıdır. Aynı adsorplayıcı bazı gazları adsorpladığı halde bazılarını hiç adsorplamamaktadır. Bu durum adsorpsiyon olayının seçimli olduğunu gösterir. Belirli miktardaki gazın katı tarafından adsorpsiyonunda gaz veya katı yüzeyi yanında ortamın sıcaklığı ve gaz basıncı da etkilidir. Adsorpsiyon olayı oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşir. Adsorplayıcının doygunluğa yaklaşması oranında adsorpsiyon hızı da azalır (Berkem ve Baykut 1980).

Yüzeydeki yüklü bölgelere elektrostatik kuvvetlerle çözültideki iyonik karakterlerin adsorplananların çekilmesi sonucu iyonik adsorpsiyon oluşur. İyonik adsorpsiyon; adsorbent ve adsorplananların iyonik güçleri ve moleküler büyüklüklerine göre seçimli olarak oluşur. Eş yüklü iyonların bulunduğu ortamda adsorbent bir iyonla karşı seçici davranabilir. Özellikle küçük boyuttaki iyon tercih edilmektedir (Dikmen, 2007).

3.2. Adsorpsiyon İzoterm Tipleri

Birçok etkenlere bağlı olan adsorpsiyon olaylarındaki davranışlar, adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılan bağıntılarla ifade edilmektedir. Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ve denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir, izotermeler adsorpsiyonu incelemek için en uygun gösterimlerdir. Bir adsorplayıcı ile tutunabilen, adsorplanan madde miktarı adsorplananın derişiminin ve sıcaklığının fonksiyonudur. Genellikle adsorplanan madde miktarı sabit sıcaklıkta, derişimin fonksiyonu olarak hesaplanır. Sabit sıcaklıkta, dengede çözültide kalan çözünen madde derişimine karşı birim adsorplayıcı ağırlığında adsorplanan, çözünen madde miktarı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen sonuç fonksiyonu elde edilir. Adsorpsiyon izotermi, akışkan fazdaki çözünen derişimi ile aynı sıcaklıktaki adsorbent partikülü üzerindeki çözünen madde derişimi arasındaki dengeyi ifade etmektedir. Gazlar için derişim; mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak ifade edilmektedir. Sıvılarda ise genellikle kütle birimi olarak ifade edilmektedir (ppm). Genellikle adsorban ve adsorbat arasında kuvvetli bir etkileşmenin bulunduğu monomoleküler tabaka adsorpsiyonu Langmuir izotermiyle, basit fiziksel adsorpsiyon ise Freundlich izotermiyle ifade edilir (Apak ve ark. 1991).

3.2.1. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich 1907 yılında bu tip adsorpsiyonu açıklamak üzere;

$$\frac{x}{m} = kP^n \quad (3.1)$$

deneye dayalı bağıntısını ortaya sürmüştür. Burada x; m kütlesinin adsorpladığı gaz miktarı, P; adsorplanan gazın kısmi basıncı, k ve n; belirli bir sıcaklıkta adsorplanan ve adsorplayıcı için deneyle belirlenen sabitlerdir. Bu sabitlerin kuramsal bir anlamı olmamasına karşın, bağıntı deneysel sonuçlarla uyum sağlamaktadır. Denklem (3.1)'ün logaritması alınırsa,

$$\log \frac{x}{m} = \log k + n \log P \quad (3.2)$$

bulunur. Eğer apsise $\log P$, ordinata da $\log(x/m)$ değerleri konulacak olursa bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi n 'yi, ordinatı kestiği nokta da $\log k$ 'yı verir. Dolayısıyla bu değerlerden n ve k sabitleri belirlenebilir (Sarıkaya, 1993).

3.2.2. Langmuir adsorpsiyon izotermi

1915 yılında Langmuir tarafından verilen ve kuramsal bir bağıntı olan izoterm denklemi ise her basınç aralığında kullanılabilir. Denklem Langmuir tarafından kinetik, Volmer tarafından termodinamik, Fowler tarafından istatistiksel olarak türetilmiştir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon olayları bu teorinin temelini oluşturur. Bu iki olayın hızlarının eşit olması durumunda sistemde denge kurulacaktır. Yüzeyin adsorplanan moleküllerle kaplanan kesri θ ise, yüzeyin adsorpsiyona açık kısmı $(1-\theta)$ şeklinde olacaktır. Kinetik kurama göre birim yüzeye çarpan moleküllerin hızı, basıncı ile doğru orantılıdır. Moleküllerin adsorpsiyon hızı ise;

$$k_1(1-\theta) \quad (3.3)$$

ve desorpsiyon hızı;

$$k_2\theta \quad (3.4)$$

şeklindedir. Burada P ; gazın basıncı k_1 ve k_2 ; sırasıyla adsorpsiyon ve desorpsiyon sabitleri olmak üzere denge durumunda;

$$k_1(1-\theta)P = k_2\theta \quad (3.5)$$

olacaktır. Denklemden θ çekilerek $k_1/k_2 = b$ olmak üzere,

$$\theta = \frac{bP}{1+bP} \quad (3.6)$$

olur. Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan gaz hacmi,

$$V = V_m \theta = \frac{V_m bP}{1+bP} \quad (3.7)$$

elde edilir. Düşük basınçlarda paydadaki bP terimi atılarak

$$V = (V_m \cdot b)P = k_1P \quad (3.8)$$

elde edilir. Henry Yasası'na indirgenir. Buradan da;

$$\frac{P}{V} = \left(\frac{1}{bV_m} \right) + \frac{P}{V_m} \quad (3.9)$$

elde edilir. P/V 'nin P 'ye göre grafiği bir doğru verir. Doğrunun eğimi $1/V_m$ 'yi, ordinatı kestiği nokta ise $1/(bV_m)$ 'yi verir. Eş. (3.6) ile Eş.(3.8)'den

$$V_m = a/b \quad (3.10)$$

olacaktır, buradan ise Langmuir sabitleri olan a ve b katsayıları bulunabilir.

Langmuir izoterminden elde edilen V_m ; molar hacim, N ; Avogadro sayısı, S_0 ; bir gaz molekülü tarafından kaplanan yüzey olmak üzere yüzey alanı,

$$\sigma = \frac{N_A S_0 V_m}{22400} \quad (3.11)$$

ifadesi ile bulunabilir. (Sarıkaya 1993; Yörükoğulları 1995; Ünalı 1995; Dikmen 2007).

3.2.3. BET (Brunauer-Emmett-Teller) adsorpsiyon izotermi

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilen BET adsorpsiyon izotermi, Brunauer, Emmett ve Teller tarafından P/P_0 bağıl denge basıncında adsorplanan gaz için,

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0}$$

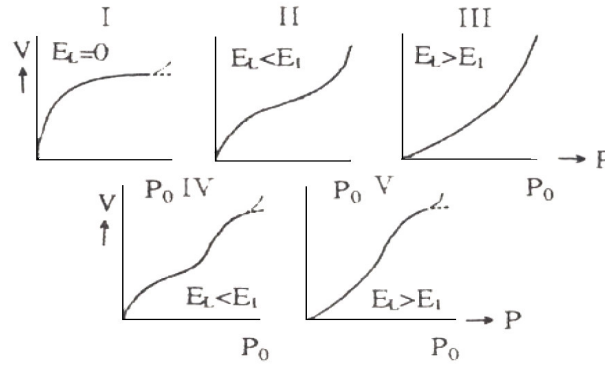
şeklinde verilmiş olup, C sabiti;

$$C \approx \frac{\exp(E_1 - E_L)}{RT} \quad (3.12)$$

olarak verilir. Burada E_1 ; birinci tabakanın adsorpsiyon enerjisi, E_L ; adsorplanan maddenin yoğunlaşma enerjisi ve T ; mutlak sıcaklıktır. $\frac{P}{P_0}$ değerlerine karşı

$\frac{P}{V(P_0 - P)}$ değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. $\left[\frac{(C-1)}{V_m C} \right]$ Doğrunun eğimi, $\frac{1}{V_m C}$ doğrunun kaymasıdır.

BET izotermi, tek tabaka için verilen Langmuir denkleminin çok tabakalı adsorpsiyona uyarlanmasıdır. Brunauer, bilinen örneklere göre beş tür izoterm ileri sürmüştür (Şekil 3.3) (Yörükoğulları 1993; Dikmen 2007).



Şekil 3.3. Brunauer, Emmett ve Teller'in sınıflandırılmasına göre beş adsorpsiyon izoterm tipi birimleri (Yörükoğulları 1993; Dikmen 2007)

I. Tip izoterm

Langmuir izotermidir. Çok ince gözenekli yapıda olan bir katıdaki fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon izotermi yaklaşık bu biçimdedir. Tek tabaka adsorpsiyonunu gösterir. Kimyasal adsorpsiyon da bu tür izoterme uymaktadır. Diğer izotermiler çoklu tabaka adsorpsiyonunu gösterir.

II. Tip izoterm

Çok tabakalı BET adsorpsiyonunu gösterir. S biçiminde (sigmoid) izotermidir. İlk tabakadaki adsorpsiyon ısı E_1 'dir. Öteki tabakalardaki adsorpsiyon ısıları E_L , yoğunlaşma ısısına eşittirler ($E_1=E_2=.....E_L$). B noktasına kadar adsorpsiyon tek tabakalıdır. BET kuramına göre ilk tabaka dışındaki bütün tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır. İlk tabaka dolmadan ikinci tabaka biraz dolmaktadır. Ancak tek tabaka kapasitesi bu izotermden hesaplanabilir.

III. Tip izoterm

Adsorpsiyon ısısına eşit veya daha düşük olduğu hallerde görülen ve az rastlanan bir adsorpsiyon izotermidir. Diferansiyel adsorpsiyon ısısının negatif veya pozitif olmasına bağlı olarak çok tabakalı adsorpsiyon II. Tip ve III. Tip izotermini verir. Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon sadece adsorplananın kaynama sıcaklığına yakın sıcaklıklarda meydana gelir. BET kuramı düşük bağıl basınçlarda ($P/P_0=0.05-0.35$ mmHg) güvenilirdir. Adsorplayıcıların çoğu düşük

sıcaklıklarda çok tabakalı adsorpsiyon yapar. BET kuramı kritik sıcaklığın altındaki sistemlere yani buharlara uygulanır, gazlara uygulanmaz.

IV. Tip izoterm

Mikro (20 Å dan küçük) ve mezo gözenekli (20-50 Å) endüstriyel adsorbanlarla elde edilen adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzer. Birincil tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olup kılcal yoğunlaşma daha fazladır.

V. Tip izoterm

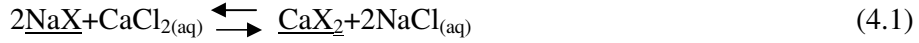
Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir (Yörükoğulları 1997; Dikmen 2007).

4. İYON DEĞİŞİMİ

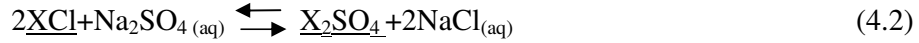
4.1. İyon Değişimi Prensipleri

İyon değiştiriciler, hareketli iyonlarını ortamdaki eşit yüklü iyonlarla değiştirebilen, katı ve çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı polielektrolitlerdir. Sonuç olarak iyon değişimi; iyon değiştirici üzerindeki iyonik türlerden birinin diğeri ile tersinir ve stokiyometrik olarak yer değiştirmesidir.

Değişebilir katyonların taşıyıcıları katyon değiştiriciler, değişebilir anyonların taşıyıcıları anyon değiştiriciler adını alır. Tipik bir katyon değişimi:



olup, tipik bir anyon değişimi ise,

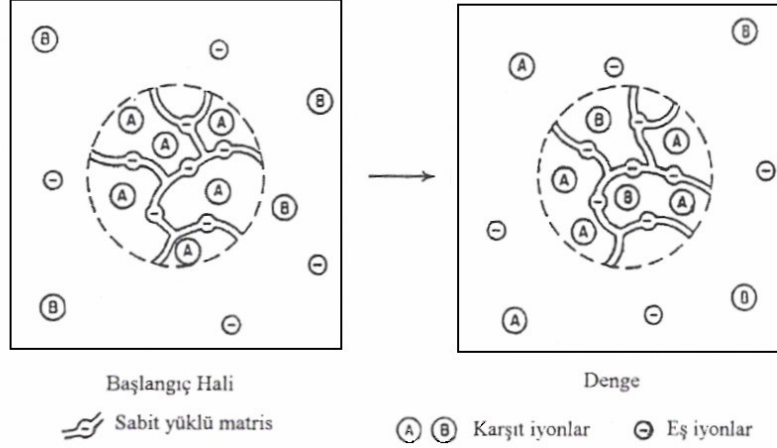


şeklinde. Burada X iyon değiştiricinin yapısal birimini temsil etmektedir. Katı fazlar altı çizilerek belirtilmiştir. (aq) ise elektrolitin sulu çözeltide olduğunu gösteriyor. Örneğin (4.1), iyon değişimiyle suyun sertliğinin giderilmesi işlemi ifade etmektedir. CaCl_2 çözeltisi (sert su) değişebilir Na^+ iyonlarını içeren NaX katı iyon değiştiriciyle işleme tabi tutuluyor. İyon değiştirici, çözeltiden Ca^{+2} iyonlarının yer değiştirmesini sağlar. Değişebilir Na^+ iyonlarını içeren iyon değiştiricinin Na^+ formunda olduğu söylenir. Denklem (4.1)'deki işlemde başlangıçta Na^+ formundaki katyon değiştirici Ca^{+2} formuna dönüşmektedir. Ca^{+2} tam dönüşüm, Ca^{+2} tuzu çözeltisinin yeterli miktarı ile iyon değiştiricinin işleme girmesiyle gerçekleştirilebilir.

İyon değişimi, adsorpsiyonun özel bir halidir. Her iki durumda da çözünen iyonlar katı tarafından tutulurlar. İyon değişimi ve adsorpsiyon arasındaki fark şudur: Adsorpsiyonun tersine, iyon değişimi stokiyometrik işlemidir. Çözeltiden uzaklaşan her iyon, aynı işaretli diğer iyonik türlerin eşdeğer miktarıyla yer değiştirir. Adsorpsiyonda ise, elektrolit veya elektrolit olmayan çözelti içerisinde bulunan iyonlar, diğer iyon türleriyle yer değiştirmeksizin tutulur.

İyon değiştiriciler, kimyasal bağlarla veya örgü enerjisiyle bir araya getirilmiş çatıya sahiptir. Bu çatı karşıt iyon adı verilen zıt işaretli iyonlarla dengelenen pozitif veya negatif elektriksel yük fazlalığını taşır. Karşıt iyonlar

çatıda serbestçe hareket ederler ve aynı işaretli diğer iyonlarla yerdeğiştirebilirler. Katyon değiştiricinin çatısına, makromoleküler kristal yapılı “polianyon” olarak bakılabilir. Bir anyon değiştirici çatısı ise “polikasyon” şeklindedir.



şekil 4.1. Çözeltiyle iyon değişimi. A karşıt iyonlarını içeren katyon değiştirici, B karşıt iyonlarını içeren çözeltiliye yerleştiriliyor (solda). Denge gerçekleşinceye kadar, difüzyon yoluyla karşıt iyonlar yeni dağılımlar sergilerler (Orhun 1997; Dikmen 2007)

A iyonlarını içeren bir iyon değiştirici, B iyonlarına sahip olan elektrolit çözeltilisi ile temas ettirilirse A karşıt iyonları değiştiriciden çözeltiliye, B karşıt iyonları ise çözeltiliden değiştiriciye göç ederler. Belli bir süre sonra, iyon değişim dengesi kurulur. Artık iyon değiştirici ve çözeltili her iki iyon türünü de içerir. Fakat iki karşıt iyonun konsantrasyonunun, her iki fazda da aynı olması gerekmez.

İlke olarak, iyon değiştirici çözeltiliyle temas ettiğinde, gözenekler sadece karşıt iyonlar tarafından değil, çözücü ve çözünen tarafından da işgal edilir. Giren çözücünün artışı iyon değiştiricinin şişmesine yol açar. Giren çözünenin artışı sorpsiyon adı verilen bir olguya neden olur. Yani gözenek sıvısı ve değiştiricinin dışındaki çözeltili şeklindeki iki sıvı faz arasında çözünenin dağılımı değişir.

Elektrolitin sorpsiyonu, iyon değiştiricinin karşıt iyon içeriğini artırır. Çatıdaki yükü dengeleyen yüklere ilaveten sorplanan karşıt iyonlar eş iyonların eşdeğer miktarı ile bir arada bulunurlar. Eş-iyon terimi, değiştirici çatısıyla aynı yük işaretli bütün hareketli iyonik türler anlamına gelmektedir. Bu nedenle, bir

iyon değiştiricinin karşıt iyon içeriği yalnızca, çatıdaki yükün byklğine değil, eş iyon içeriğine de bağlıdır. İyon değişiminin neden stokiyometrik bir işlem olduğunu ve kapasitesinin neden karşıt iyonun doğasına bağlı olmadığını ele alalım. Her iki sorunun fiziksel nedeni elektriksel nötrlük koşuludur. Yukarıda tanımlanan iyon değişim modeli, iyon değişiminin aslında gözenek sıvısı ve dışarıdaki zelti arasındaki karşıt iyonların istatistiksel dağılımı olduğunu yani ne çatı nede eş iyonların yer almadığı bir işlem olarak iyon değişimini tanımlayabiliriz. Böylece (4.1) ve (4.2) yeniden şöyle yazılabilir:



(st çizgili nicelikler iyon değiştirici iindekilerdir.)

İyon değişimi bir difüzyon işlemidir. Difüzyon hızı, karşıt iyonların mobilitesine bağlıdır. Elektriksel kuvvetler, iyonların akışını etkiler ve akışta sapmalara neden olur. İyon değişim dengesinde, iyon değiştirici ve zeltideki karşıt iyon türlerinin konsantrasyon oranları aynı değildir. Kural olarak, iyon değiştirici bir türü diğerine tercih eder. Karşıt iyonların dağılımının tamamen istatistiksel olmayışı bundan kaynaklanır. Bir iyon türünün tercih edilmesinin çeşitli nedenleri olabilir.

- i. Yüklü atı ve karşıt iyonlar arasındaki elektrostatik etkileşmeler, karşıt iyonun boyutuna ve özellikle değerliğine bağlıdır.
- ii. Elektrostatik kuvvetlere ilaveten iyonlar ve çevresi arasındaki diğer etkileşmeler etkilidir.
- iii. Büyük karşıt iyonlar, iyon değiştiricinin dar gözeneklerine giremezler (Dikmen, 2007).

4.2. İyon Değişim Kapasitesi

Bir iyon değiştiricinin kaç karşıt iyon tutabileceğinin tanımına olanak sağladığı için, bir iyon değiştiricinin en önemli özelliği, “iyon değişim kapasitesi”dir. Kapasite miktarı için çeşitli tanımlar ve ölçüm birimleri verilmiştir. “Toplam kapasite”, iyon değiştiricinin toplam karşıt iyon sayısından elde edilir. “Etkin kapasite” ise seçilen koşullarda iyon değişim kolonunda yararlanılabilen

kapasitedir. Toplam kapasitenin, kuru ya da şişmiş iyon değiştiricinin ağırlığına veya hacmine göre tanımlanmasına bağlı olarak, kapasiteyi ağırlık veya hacim cinsinden elde ederiz. Kuru veya şişmiş halde, iyon değiştiricinin ağırlık ve hacmi büyük ölçüde farklı olduğundan tanımlanan değerin bağlı olduğu parametrenin fonksiyonu olarak kapasiteye ait oldukça farklı değerler elde edilir. Bu nedenle kapasite değeri verildiğinde, birimler ve koşulların mutlaka belirtilmesi gerekir (Dikmen, 2007). Laboratuarda bir malzemenin iyon değiştirme kapasitesi tespit edilirken, kapasiteyi gram başına milieşdeğer gram (meq/g) veya 100 gram başına milieşdeğer gram cinsinden tanımlamak oldukça yaygındır. Sepiyolitın katyon değişim kapasitesi (KDK)'nin belirlenmesi ile ilgili olarak yapılan bazı çalışmalarda elde edilen değerler izelge 4.1'de verilmektedir (Sabah ve elik, 1998).

Çizelge 4.1. Sepiyolite ait bazı katyon değişim kapasitesi değerleri (Sabah ve elik, 1998)

Araştırmacı	KDK (meq/100g)
Grim (1968)	3 – 15
Weaver ve Pollard (1973)	40 – 45
Otsuka (1973)	31,6
Galan (1979)	26
Caillere (1982)	20 – 30

5. ZETA POTANSİYELİ

Zeta potansiyel, çözelti içerisindeki bir katı yüzeyin ölçülebilen potansiyel değeridir. Su veya bir çözelti içindeki katı madde yüzeyinin elektriksel yük kazanması, potansiyeli belirleyen iyonlar sayesinde olur. Katı madde kırılıp suya konulduğunda katı maddeden suya geçen iyonlar H^+ ve OH^- iyonları nedeniyle katı madde yüzeyinin bir elektrik yükü kazandığı böylece yüzeyin elektriksel potansiyelinin olduğu söylenebilir (Ersoy, 2000).

Coulomb kanununa göre katı yüzeyi zıt yüklü iyonları çeker ve yüzey civarında iyon konsantrasyonu artar. Çözelti içerisindeki zıt işaretli denge iyonları yüzey yakınında toplanarak bir sabit tabaka oluştururlar ve katı yüzeyin elektrik yükünü dengelemeye çalışırlar.

Elektrik yüklü bir yüzey ile bunu çevreleyen çözeltinin birbirine göre hareketleri elektrokinetik olayları meydana getirir. Bir madde sisteminde elektrik yüklü kısımlar (iyon ve elektron) büyük bir yer işgal ediyorsa, bu sistem, elektrokimyasal sistem olarak kabul edilir. Böyle sistemin kimyasal yapısını incelemek için, yüklü kısımların meydana getireceği elektriksel etkiler dikkate alınmalıdır (Tekin, 2004).

Zeta potansiyel ölçümleri, ince taneli sistemlerde birçok özelliklerin açıklanması için kullanılmaktadır. Zeta potansiyeli, sistemdeki katı taneye, bu tanelerin dağıtıldığı ortama ve bu ortamın pH'sına bağlıdır. Belli bir pH değerinde katının yüzey yükü nötr olmaktadır. Zeta potansiyel değerinin sıfır olduğu bu noktaya, sıfır yük noktası (s.y.n) denilmektedir.

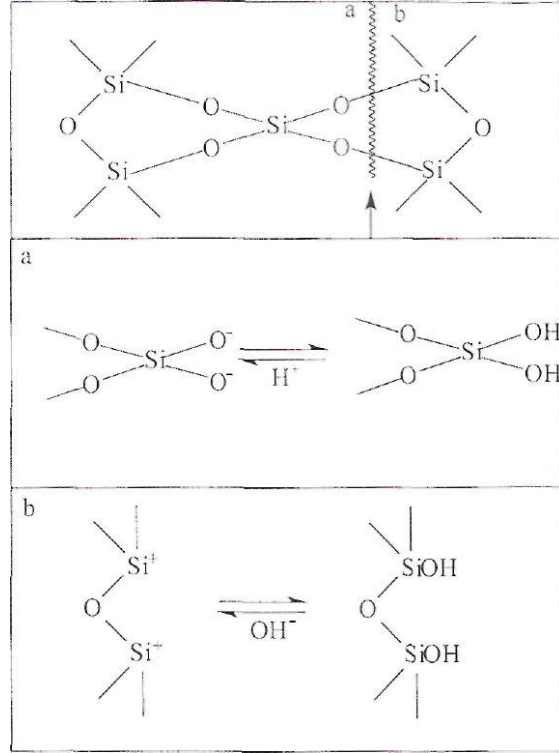
Kolloidal taneler üzerindeki elektrik yükünün varlığı elektroosmosis ve elektroforesis olaylarıyla gösterilmektedir. Elektroforesis, uygulanan bir elektrik alanının etkisiyle, yüklü kolloidal tanelerin hareketidir. Tane yükü, sıvı fazdaki yük ile dengelendiği için kolloidal karışımların net bir elektrik yükü olmadığı kabul edilmektedir (Günay ve diğ., 1995). Sonuç olarak katı tane ile sıvı ara yüzeyinde “elektriksel çift tabaka” oluşmaktadır (Şekil 5.5). Çift tabakadaki zıt yüklü iyonlar ara yüzeye elektrostatik olarak toplanırken, sistemde bir konsantrasyon farkı oluşur. Buna bağlı olarak da iyonlar tane yüzeyini terk ederek konsantrasyonun daha düşük olduğu bölgeye yayılır. Bu şekilde gerçekleşen

sistem dengesinde tane yüzeyinde zıt yüklü iyonların konsantrasyonu fazla olup, katı-sıvı ara yüzeyinden itibaren geçici olarak azalır. Geçiş tabakasındaki potansiyel değişimi ise, tane yüzeyindeki değişime göre daha az olmaktadır. Potansiyeldeki bu geçici azalma “zeta potansiyel” olarak tanımlanmakta ve disperse sistemin kararlılığını göstermektedir (Hunter 1981; Kara 1999).

5.1. Elektriksel Çift Tabaka Modeli

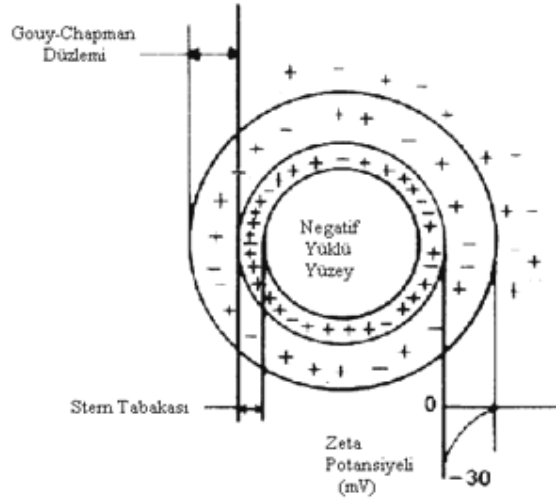
Yüzey asitliği, adsorpsiyon gibi yüzey reaksiyonları ile yakından ilgilidir ve hidroksil içeren katıların önemli bir özelliğidir. Çift tabakanın yapısı, yük yoğunlukları, sıfır yük noktası (s.y.n.), çift tabakanın diferansiyel kapasitesi ve ara yüzey gerilimi gibi bilgiler, çift tabaka özelliklerine dayanarak elde edilebilir. Elektriksel çift tabaka modeli, yüklü bir kolloidin çevresindeki iyonik atmosferi anlamak ve elektriksel itme kuvvetlerinin nasıl meydana geldiğini açıklamak için kullanılır. Elektriksel çift tabaka iki bölgeden ibarettir: Sabit tabaka ve difuz tabakası. Bu iki kısım arasında “kayma düzlemi” veya "kayma yüzeyi" bulunur. Dışarıdan uygulanan elektriksel veya mekanik kuvvetler, sabit tabaka ve difuz tabakasının relatif hareketine sebep olur. Katı madde kırılıp suya konulduğu zaman, su içinde başka iyonlar bulunmasa bile, katı maddeden suya geçen iyonlar ve suyu meydana getiren H ve OH⁻ iyonları nedeni ile katı madde yüzeyi pozitif veya negatif işaretli bir elektrik yükü kazanır ve bunu çevreleyen su, çeşitli iyonları içeren bir çözelti halini alır (Şekil 5.3). Bu durumda, Coulomb kanununa göre, mineral yüzeyiyle zıt işaretli iyonlar, mineral yüzeyi tarafından çekilirler. Böylece çözelti içindeki iyonların bazılarının konsantrasyonu katı yüzeyi civarında artarken, bazılarının ki ise azalır.

Genel olarak ara yüzeydeki yük dağılımının tanımlanması Gouy ve Chapman tarafından geliştirilen model esasına göre kurulmuş, Stern ve Graham tarafından geliştirilmiştir. Stern modeline göre, dengeleyici iyonlar, mineral yüzeyine kendi boyutları veya hidratasyon kütlelerinin müsaade edeceği kadar yaklaşabilir. Yüzeye komşu dengeleyici iyonların yük merkezi boyunca geçen düzlem Stern düzlemi olarak tanımlanır. Stern düzlemi katı yüzeyine hemen hemen bir molekül kalınlığı mesafede olduğu düşünülen hayali bir düzlemdir. Burada bulunan dengeleyici iyonlar, yüzey potansiyelini doğrusal olarak azaltırlar (Tekin, 2004).



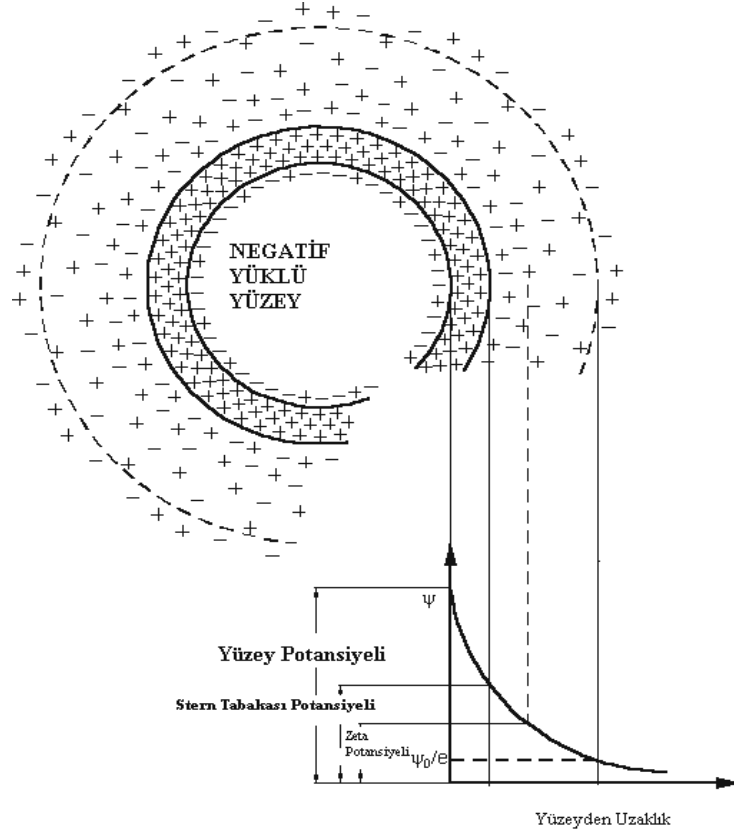
Şekil 5.1 Sulu çözeltide bulunan bir mineral üzerinde, elektrik yükünün oluşumunu gösteren mekanizma (Tekin, 2004)

Stern tabakasına komşu olan tabaka, dengeleyici iyonların difüz tabakası olur buna yaygın olarak Gouy tabakası denilmekle beraber Difüz, Gouy-Chapman veya Shear tabakası da denilmektedir. Gouy tabakasında potansiyel azalışı doğrusal değildir. Uzun mesafelerde azalarak sıfıra düşer; yani iyon konsantrasyonu yüzeyden uzaklaştıkça azalarak, çözeltinin normal konsantrasyonuna erişir (Şekil 5.2).



Şekil 5.2. Zeta Potansiyelinin Oluşumu (<http://www.zeta-reader.com/images/graph01.gif>)

Elektriksel çift tabaka modeli adsorpsiyon, yüzey asitliliği gibi yüzey reaksiyonları ile yakından ilgilidir (Şekil 5.3). Hidroksil içeren katılar için önemlidir. Çift tabaka yapısı, yük yoğunluğu, sıfır yük noktası, çift tabakanın diferansiyel kapasitesi ve ara yüzey gerilimi çift tabakanın özelliklerinden bulunabilen değerlerdir.



Şekil 5.3. Elektiksel Çift Tabaka Modeli (www.fh-meschede.de)

5.2. Zeta Potansiyeli-Adsorpsiyon İlişkisi

Sıvı çözelti içerisinde bulunan katı parçacıkların veya mineralin ölçülebilen yüzey potansiyeli olan zeta potansiyelinin birimi milivolt (mV) veya voltur. Zeta potansiyel değeri pozitif ve negatif değerli (bu yüzeyin elektriksel yükünü gösterir) veya sıfır olabilir. Zeta potansiyel değeri çözeltinin pH'sına, ortamdaki iyonlara (elektrolitlere) ve çözeltinin cinsine, iyon konsantrasyonuna bağlıdır.

Yüze iyonların adsorplanması zeta potansiyeli ile doğrudan ilgilidir. Bu nedenle zeta potansiyel verileri adsorpsiyon mekanizmalarını anlamamıza ve açıklamamıza yardımcı olmaktadır.

5.3. Zeta Potansiyeli Ölçüm Yöntemleri

Zeta potansiyelini ölçmede kullanılan dört temel yöntem vardır. Bunlar;

- i. Elektroforesiz yöntemi,
- ii. Elektrozmozis yöntemi,
- iii. Akım potansiyeli yöntemi,
- iv. Sedimantasyon (çökeltme) potansiyeli yöntemleridir (Dikmen, 2007).

5.3.1. Elektroforesiz yöntemi

Yüklü bir parçacık, bir hücre içerisinde bulunan iletken bir çözelti içerisine konulup bu hücreye de elektrotlar yardımıyla bir elektrik alan (E) uygulandığında parçacıklar kendi yükünün ters işaretindeki elektrota doğru hareket eder (Şekil 5.5). Bu hareketin hızı ise parçacığın zeta potansiyeli ile doğru orantılıdır. Yani parçacığın zeta potansiyeli ne kadar yüksek ise parçacığın hareket hızı da o oranda yüksek olacaktır. İşte parçacıkların bu hareketi ve mobilitesi (U) ya kullanıcı tarafından bir mikroskopla veya Laser Doppler tekniği ile cihazlar tarafından gözlenir ve ölçülür (Şekil 5.4). Bu şekilde belirlenen parçacığın elektrik alanda hareket hızı (elektroforetik mobilitesi) Smoluchowski Denklemiyle yardımıyla zeta potansiyele çevrilir (Şekil 5.6).

Mobilite;

$$U (\text{mobilite}) = \frac{V}{E} \quad (5.1)$$

Burada;

V: hız (m/s),

E: elektrik alan (volt/m) ve

Smoluchowski Denklemi;

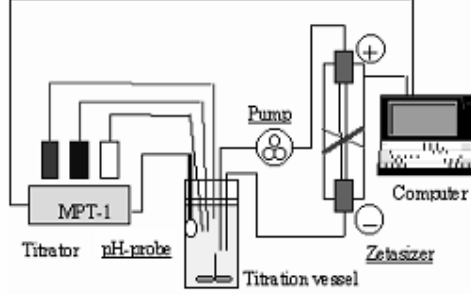
$$U = \left(\frac{\zeta \epsilon_r \epsilon_0}{\eta} \right) \quad (5.2)$$

Burada;

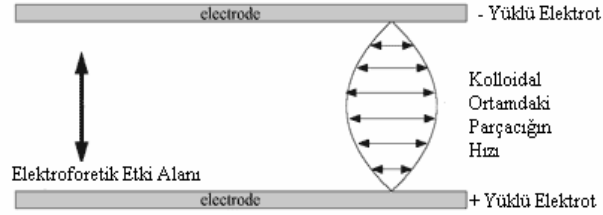
ϵ_r : ortamın statik dielektrik sabiti,

ϵ_0 : boşluğun geçirgenliği ($8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Jm}$),

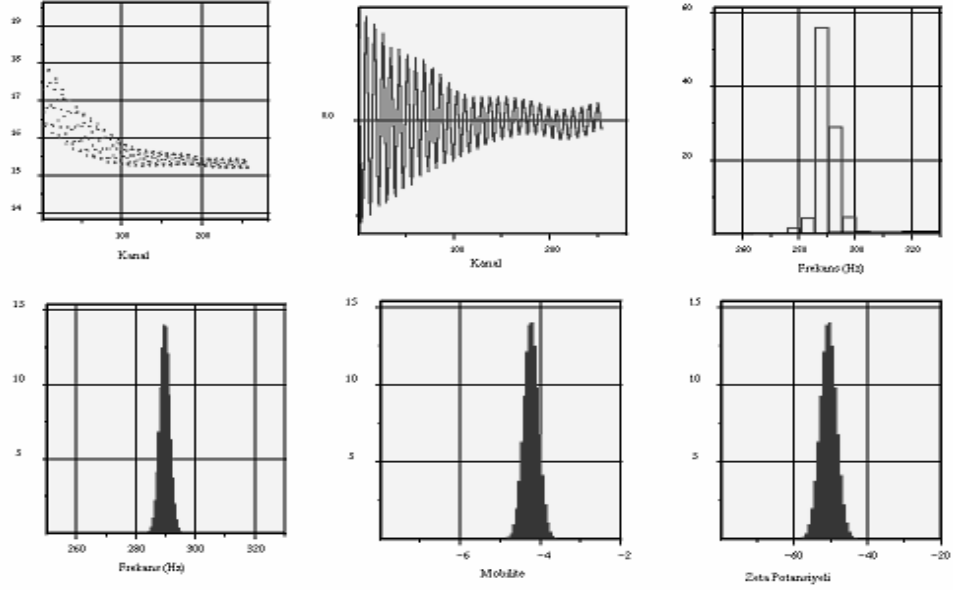
η : viskozitesi (Poise) (1 Poise=0.1 kgm⁻¹s⁻¹),
 ζ : zeta potansiyel (V),
 κ : Debye-Huckel parametresi (1/m),
 a : parçacık çapı (m)'dır (Dukhin 2002; Çelik ve Ersoy 2004; Dikmen 2007).



Şekil 5.4. Zeta potansiyeli ölçümü yapan cihaz örneği (www.rpi.edu/.../COAG/laserdop.gif)



Şekil 5.5. Elektroforesis yöntemi ile zeta potansiyeli ölçülen bir çözelti içindeki parçacığın hareketi (<http://www.mfapps.com/images/diagrams/zetafiltration.gif>)



Şekil 5.6. Bir numunenin Zeta potansiyelinin ölçüm sonuçları örneği
(www.rpi.edu/.../COAG/laserdop.gif)

5.4. Zeta Potansiyelin Uygulama Alanları

Zeta Potansiyel, parçacıkların ölçülebilen yüzey potansiyeli olup seramik, gıda, çevre, madencilik, boya, kimya, kozmetik, eczacılık, tıp gibi çok değişik alanlarda kullanılır (Çelik ve Ersoy 2004).

Bu nedenle zeta potansiyel değerleri birçok sektörün Ürün Geliştirme ve Araştırma-Geliştirme birimlerinde, doğrudan üretimde ve yerinde uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Seramik sektöründe slip döküm yöntemiyle çamur hazırlama işlemlerinde süspansiyonun akışkanlık özelliklerinin ve dispersiyonunun kontrolünde (koagülasyonunun önlenmesinde) kullanılır.

Sol-jel prosesi ile kaplama işlemlerinde çözelti hazırlama aşamasında yine homojen bir dağılım ve yapı elde edilebilmesi için katı partiküllerin en iyi disperse olduğu şartların (pH, elektrolit tipi ve miktarının tespiti vb.) tesbit edilmesinde yine zeta potansiyel çalışması yapılmaktadır.

Kaplama teknolojisinde genelde boya süspansiyonları ya sterik veya elektrostatik (yani zeta potansiyel ile) olarak stabilize edilmektedir. Örneğin bir

metal yüzeye boya kaplama işlemi elektroforesiz yöntemiyle kaplama yapılabilir. Bu yöntem literatürde “elektroforetik depolanma” diye de adlandırılmaktadır. Pigment negatif yüke metal ise pozitif yüke sahip olup nanoboyutlu pigment taneleriyle istenilen kalınlıkta ve homojenlikte kaplama yapmak mümkün olabilmektedir. Bu yöntemle özel amaçlı (örneğin paslanmaz boya) kaplama işlemi de yapmak mümkündür.

Kauçuk kaplama işlerinde elektroforesis yöntemi kullanılmaktadır. Negatif sol parçacıklardan oluşan lateks (hidrokarbon esaslı bir çeşit polimer), anot tarafından çekilerek anotta bulunan herhangi bir maddenin üzerinde toplanır. Yüksek kalitede lastik eldivenler bu metotla üretilmektedir.

Madencilikte özellikle flotasyonla cevher zenginleştirme işleminde mineral için uygun sürfaktan seçiminde ve prosesin kontrolünde her zaman Zeta Potansiyel verilerinden faydalanılmaktadır.

Boya imalatında boyayı oluşturan temel madde olan nanoboyutlu katı parçacıkların (pigmentlerin) çok iyi şekilde disperse edilmesi gerekir. Bu ise pigmentlerin maximum zeta potansiyeli ile sağlanır.

Eczacılıkta, ilaç (tablet) hazırlama işleminde ilk aşamada ilaç kompozisyonu süspansiyon haline getirildikten sonra diğer aşamalara geçilmektedir. Nanoboyutlu ilaç parçacıklarının tablet içerisinde homojen dağılımın sağlanması için yine zeta potansiyel verileri önemli rol oynamaktadır.

Fiber Teknolojisinde, pamuk, naylon, polyester, polietilen, yün vb. esaslı fiberlerin boyanabilirliği ve ıslanabilirliği konularında zeta potansiyel verilerinden yararlanılmaktadır. Boyanın anyonik, katyonik olmasına bağlı olarak, pamuk yüzeyine yapıştıktan sonra pamuk lifinin zeta potansiyelinde meydana gelen değişime göre pamuk ipliğinin boya molekülleri ile etkileşiminin ne derece kuvvetli olduğu yorumlanabilmektedir.

Kağıt endüstrisinde, kağıt süspansiyonları (pülpleri) bir kolloidal sistemdir ve pülpün destabilizasyonu proses için çok önemlidir. Kağıt hammaddesi olan pülpdeki selülöz fiberlerin zeta potansiyeli üzerine pülp işleme teknolojisi, ağartma işlemi, pülpdeki diğer safsızlıklar ve selülözün elde edildiği ağaç tipinin önemli bir etkisi olduğu belirlenmiştir. Mesela ağartma ve rafinasyon işleminin derecesinin artmasıyla selülözün zeta potansiyelinin arttığı tesbit edilmiştir.

Ayrıca kağıt atıksularının arıtılmasında özellikle kil esaslı dolgu maddelerinin (filler) yapısının gözönüne alınması gerektiği ve bunların zeta potansiyeline göre uygun koagülant ve/veya flokülant seçilmesi gerekmektedir.

Kozmetik endüstrisinde, krem gibi emülsiyon tip kozmetik ürünlerin iki türü vardır: Su içinde yağ ve yağ içinde su emülsiyonlarıdır. Krem gibi bu kozmetik ürünler disperse halde üretilirler. Dolayısıyla bu dispersiyonun zaman içerisinde bozulmasına yol açan floklaşma ve çökelme gibi bir kısım istenmeyen durumların önlenmesi formülasyon işleminin esasını oluşturmaktadır. Bu sebeple yağ-su ara yüzey özelliklerinin (elektriksel yapısı, potansiyeli, yüzey gerilimi vb.) kontrol edilmesi gerekmektedir. Bu kontrollerde zeta potansiyel verileri ve DLVO denklemi de önemli bir yer tutmaktadır. Bu amaçla emülsiyon damlalarının (droplet) zeta potansiyeli ölçülebilmekte ve böylece emülsiyon stabilitesinin bilimsel izahatına katkı sağlanmaktadır (Çelik ve Ersoy 2004; Dikmen 2007).

6. KIRLETİCİLER

Günümüzde çevrenin sanayi atıklarından ve kirleticilerden temizlenmesi büyük önem kazanmaktadır. Endüstrinin gelişmesiyle fabrika atıkları ve suda çözünen boyar maddelerin kirlilik yaratması sonucu bu maddelerin sudan uzaklaştırılmasına yönelik adsorbent olarak kullanılacak materyallerin arayışı da hız kazanmıştır. Sanayi atıklarının gideriminde yaygın olarak kullanılan adsorbentler alumina, magnetit, zirconia, mangan oksit, silica, amorf demir oksit, bentonit, aktif karbon, sphalerit, titanyum oksit, kırmızı çamur, mika, illit, kaolinit, kil, uçucu kül, lignit, oksitler, çeşitli polimerler, reçineler, jeller olmasına rağmen araştırmalar daha ucuz ve bol bulunan adsorbentler üzerinde yoğunlaşmaktadır.

6.1. Ağır Metaller

Yoğunluğu 5 g/cm³'den fazla olan metaller ağır metal olarak tanımlanmaktadır. Bu tanım ekolojik olarak yeterli kabul edilmemekte ve bu tanımın yanı sıra ağır metaller atom numarası 20 den büyük olan, toksit ve kirlilik yaratan metaller olarak da tanımlanmaktadır (Phipps, 1981). Bu grup 70 adet elementi içermekte olup bunlardan 20 tanesi ekolojik açıdan öneme sahiptir (Matthess, 1984).

ABD Çevre Koruma Kurumu (EPA) tarafından öncelikli kirletici olarak kabul edilen bazı elementler; Sb, As, Be, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Se, Ag, Zn, Th, U, vb.'dir. Bu elementlerin değişik ortamlarda çözünürlükleri de farklıdır. Genel olarak pH'ı düşükçe çözünme oranı artar. Ağır metaller çevreye genellikle ticari ve endüstriyel aktivitelerden katılmaktadır.

Ağır metallerin deniz suyunun ve akarsuların kirlenmesinde önemli bir etken olması ve dolayısıyla insan sağlığına zarar vermesi bu konuda pek çok araştırma yapılmasına sebep olmuştur. Sudaki metaller organik ve anorganik yapıdaki bileşikler halinde çözünmüş olarak bulunmaktadır. Özellikle civa, kurşun, kadmiyum metalleri önemli çevre sorunlarına sebep olmaktadır. Ağır metal katyonları pek çok soruna sebep olmaktadır.

Bakır : Az miktardaki bakır sağlığa zararlı değildir ancak vücutta biriken bakır karaciğerin tahrip olmasına sebep olur.

Kadmiyum : Vücutta birikebilir ve kanser oluşumu, hiper tansiyon gibi rahatsızlıklara sebep olur.

Çinko : Çocuklarda büyümenin geciktirir ve fazla miktarı zehir özelliği taşır.

Civa : Böbrek, karaciğer ve beyin dokularını tahrip eder. Genetik yapıyı bozarak kanser ve genetik sakatlıklara sebep olmaktadır.

Kurşun : Kan hücreleri ve sinir sistemine zarar vererek kansızlık, felç, halsizlik gibi rahatsızlıklara sebep olur (Hoca, 2002)

6.2. Bakır (Cu)

Toprakta bakır ile organik madde arasındaki ilişki önemlidir. Fazla organik madde içeren zeminlerde bakır miktarı azdır. Topraktaki bakırın önemli bölümü zor çözünebilir veya çözünmeyen organik ve inorganik bileşikler olarak bulunur.

Mangan oksit ve demir oksitlere, aynı zamanda organik maddelere bağlı bulunan bakırın büyük kısmı çok kuvvetli bağlara sahip ve zor adsorbe edilir şeklindedir. Bunun için değişebilir bakır içeriği pH>5 durumunda genel olarak %1 civarındadır. Bakır birçok ürünün kullanılmasında (bakır telleri, elektrik iletim telleri, elektronik endüstrisinde) kullanılmaktadır ve endüstrilerin atık sularında da değerleri ortalama 530 mg/kg kuru ağırlık, aşırı durumlarda da 5300 mg/kg kuru ağırlığa kadar çıkabilir. Bakır çözünebilirliği ve alınabilir duruma geçmesi, pH<5 olduğu durumlarda daha belirgin olarak yükselir. Eğer toprağın pH değeri 6'nın üzerine çıkarsa; bakırca zengin kuvvetli asit topraklarda Cu toksitesi azalmaktadır. Aynı zamanda yüksek fosfat da bakır alımını etkilemektedir. İçerisinde 100 mg/kg'dan fazla bakır içeren atık suların ve arıtma çamurlarının toprağa verilmesi sınırlandırılmıştır. İçinde 100 mg/kg bakır bulunması halinde bile, mera otlarında bakır içeriği çok yüksek olur (15 mg/kg kuru madde) ve koyunlarda zehirleyici etkide bulunur. (Kabakçı, 2004).

Bu çalışmada Cu ağır metalinin, hazırlanan sepiyolit numuneleri ve bakır çözümleri ile adsorpsiyon ve zeta potansiyeli ölçüm deneyleri yapılmıştır.

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

7.1. Sepiyolitin Karakterizasyonu

Bu çalışmada kullanılan kahverengi sepiyolit Eskişehir yöresi Element Madencilik San. ve Dış. Tic. Ltd. Şti.'den alınmıştır. Numunelerin karakterizasyon işlemleri aşağıdaki bölümlerde verilmiştir.

7.1.1. XRF (X-Ray Fluorescence) ile numunenin kimyasal analizi

Sepiyolitin kimyasal analizi Rigaku ZSX Primus model XRF cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Yapısındaki adsorplanan suyu atması için 12 saat boyunca 110°C'de etüvde kurutulduktan sonra kimyasal analiz sonuçları alınmıştır (Çizelge 7.1.).

Çizelge 7.1. Sepiyolitin XRF ile kimyasal analizi

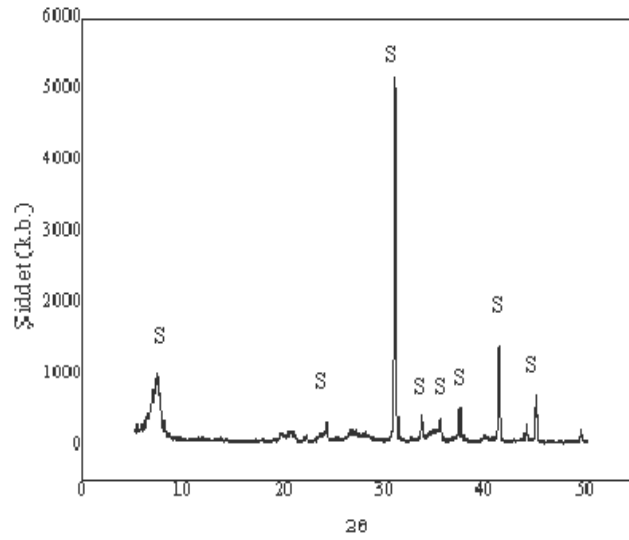
Bileşenler	Yüzde miktarı %
MgO	24.933
SiO ₂	61.073
Al ₂ O ₃	5.947
CaO	4.140
Fe ₂ O ₃	2.688
Na ₂ O	0,1255
TiO ₂	0,3347
K ₂ O	0.588

Sepiyolitin teorik SiO₂/MgO oranı 2,22 olup, SiO₂= %55,6 ve MgO= %24,99'dur. Susuz bazda bu oranlar, SiO₂= %61,7 ve MgO= %27,6'dır. Genelde ise, SiO₂= %53,90 ±1,9 ve MgO= %21–25 arasında değişmektedir. Doğal sepiyolitte SiO₂ mol oranının daha yüksek olması asidik özelliğin daha yüksek olmasını

sağlamaktadır. (Sabah ve diğ., 1998). Sepiyolitın kimyasal analizinde numunenin SiO₂ bileşeni %61, MgO %25, Al₂O₃ %5,95, CaO %4, Fe₂O₃ %2,7 olarak bulunmuştur. Bulunan sonuçlar literatür ile uyumludur.

7.1.2. XRD (X-Ray Diffraction) ile numunenin mineralojik analizi

Deneylerde kullanılan doğal numunelerin mineralojik analizi “Rigaku Rint D2000” marka XRD cihazı ile Cu K_α radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Sepiyolite ait pikler Şekil 7.1.’de gösterilmiştir.



Şekil 7.1. Sepiyalitın XRD Analizi

7.1.3. Termal analiz (DTA ve TGA)

Termal analiz yöntemleri, numunenin fiziksel özelliğindeki bazı değişikliklerin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü tekniklerdir. Değişken parametreler, ısıtma hızı ve belli bir sıcaklıkta tutma süresidir. Termal analiz yöntemleri, maddelerin yapı analizlerinde, saflıklarının kontrolünde, periyodik cetvelde bir periyotta veya grupta kafes enerjilerindeki eğilimlerin belirlenmesinde, özellikle kil, seramik, cam ve diğer dolgu maddelerinin incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Difarensiyel Termal Analiz (DTA):

DTA yönteminde, madde inert bir kaptaki ve yalıtılmış bir hücrede referans bir madde belli bir sıcaklık programına göre ısıtılır. Maddenin soğurduğu veya dışarı verdiği enerji aynı ısıtma programındaki referans madde ile karşılaştırılır. Numune ve referans madde arasındaki sıcaklık farkı zamana göre çizilerek DTA termogramı elde edilmiş olur.

Termo Gravimetrik Analiz (TGA):

TGA da madde genellikle platin bir kap içine konur ve teraziye destek olan kuvartz bir çubukla fırına sarkıtılır. Numune belli bir sıcaklık programında ısıtılır ve numunenin ağırlığındaki değişim sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çizilir.

DTA ile elde edilen eğriler, referans malzemenin sıcaklığı ile numune sıcaklığı ile ilgili olarak azalması ya da artması sonucunda oluşan pikleri göstermektedir. Sıcaklığın artması sonucunda DTA eğrilerinde meydana gelen değişimler, maddenin içindeki bazı oluşumları ve bozulmaları göstermektedir. Yukarıya doğru olan pikler ekzotermik reaksiyonları, aşağıya doğru olan pikler endotermik reaksiyonları göstermektedir. Adsorpsiyon olayı genellikle ekzotermik bir değişimdir.

Doğal sepiyolit numunesinde 122°C’ de hidroskopik ve zeolitik su kaybını gösteren endotermik pik oluşumu gözlenmektedir. %10,3 oranında kütle kaybı bu oluşuma aittir. Sepiyolitin yapısında bulunan Mg^{+2} koordinasyonunda bulunan bağlı su yapıyı iki adımda terk etmiştir. Literatür çalışmaları, bağlı suyun ilk yarısının 250°C - 450°C sıcaklık aralığında, tamamını ise, 750 °C sıcaklığına kadar yapıdan uzaklaştığını göstermektedir. Ek-1’de görüldüğü gibi bağlı su kaybı iki adımda gerçekleşmiş; ilk yarısı 256°C-68°C aralığında %8,9 kütle kaybıyla, ikinci yarısı ise 578°C-700°C aralığında %3 kütle kaybı ile gerçekleşmiştir. Bağlı su kaybının tamamı %22,189 kütle kaybını göstermektedir. 738°C ve 817 °C’lerde görülen endotermik pikler hidroksil su kaybını göstermekte olup kütle kaybı %4,2 olarak görülmektedir. 838°C’de görülen ekzotermik pik sonrası kütle kaybı ölçülemedi, bu sıcaklığa kadar olan %1,26’lik kütle kaybı ile toplamda %27,644 olmuştur.

0,5 M HCl ile aktive edilmiş sepiyolitin, Ek-2’de görülebileceği gibi 122°C’de hidroskopik ve zeolitik suyun 220°C civarında % 10,9 kütle kaybı ile

uzaklaştığı görülmektedir. Sepiyolit yapısında bulunan magnezyum koordinasyonundaki bağlı su yapısını ilk olarak 250°C– 450°C’ de % 2,7 kütlece ve ikinci olarak 450°C–750°C’de kütlece % 4,2 kayıpla terk etmiştir. Hidroksil suyunun sepiyolit mineralini terk etmesi % 1,5 kütle kaybı ile 850°C’de tamamlanmıştır.

1 M HCl ile aktive edilmiş sepiyolit, Ek-3’de görülebileceği gibi 123°C’de hidroskopik ve zeolitik suyun 250°C civarında % 9,7 kütle kaybı ile uzaklaştığı görülmektedir. Sepiyolit yapısında bulunan magnezyum koordinasyonundaki bağlı su yapısını ilk olarak 250°C–450°C’ de %3 kütlece ve ikinci olarak 450°C–750°C’ de kütlece %2,99 kayıpla terk etmiştir. Hidroksil suyunun sepiyolit mineralini terk etmesi %2,17 kütle kaybı ile 850°C’de tamamlanmıştır.

Jounes ve Galon (1998) ile Nagata ve ark.(1974) yaptıkları çalışmalarda 300–350°C magnezyum koordinasyonunda bulunan dört su molekülünden ikisini kaybettiğinde sepiyolit yapısında oluşan ilk yapısal değişikliğin olduğunu, sıcaklık arttırıldığında 500°C civarında diğer iki su molekülü kaybının yapıda bükülmeye neden olduğunu belirtmiştir. Yapı bükülmesinin, sepiyolit mineralinin adsorpsiyon özelliklerinin azalması ile 800°C sıcaklıkta yapının dehidroksilasyonuna neden olduğunu belirtmişlerdir.

Isıl aktivasyon sıcaklığı ile sepiyolit asidik karakteri daha da artmakta ve buna paralel olarak asitli reaksiyonlardaki katalizör etkinliği de fazlalaşmaktadır. Katalizör etkinliğin en yüksek olduğu ısı aktivasyon sıcaklığı 500°C’dir (Sabah ve diğ., 1998). Bu bilgilere göre numunenin asit özelliği baskındır. Termal analiz deneylerinde doğal, 0,5 M HCl ile aktive edilmiş sepiyolit ve 1M HCl ile aktive edilmiş sepiyolit örneklerinin DTA ve TGA eğrileri incelenmiştir. Doğal sepiyolit; fiziksel adsorplanmış higroskopik su, kimyasal adsorplanmış zeolitik su, kristal yapıda bulunan bağlı su ve hidroksil suyu olmak üzere dört çeşit su içermektedir. Sepiyolite ısı işlem uygulandığında, adı geçen su molekülleri nedeniyle, değişik termal davranışlar göstererek yapısal ve morfolojik değişimlere uğramaktadır. Diferansiyel Termik Analiz (DTA) ve Termo Gravimetrik Analiz (TGA) yöntemleri ile farklı sıcaklık bölgeleri dikkate alınarak incelenen numune örneklerinde bağlı suyun ilk yarısı 250°C-450°C sıcaklık aralığında, tamamı ise

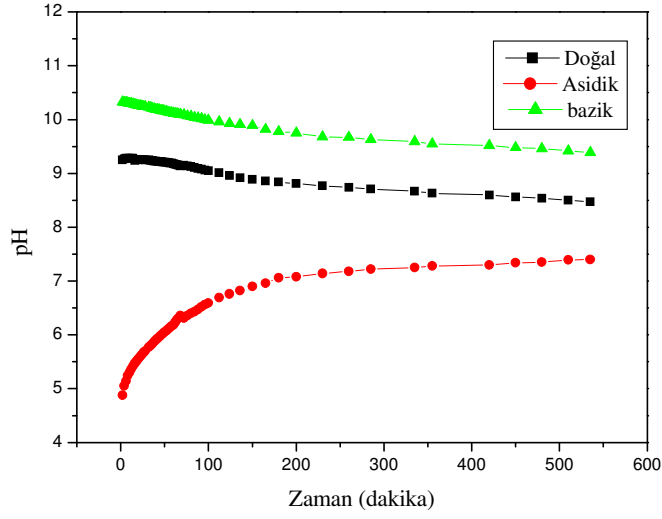
750°C sıcaklığına kadar yapıdan uzaklaştığını , 700°C-800°C sıcaklık aralığındaki DTA eğrisindeki endotermik pikler hidroksil su kaybını göstermektedir (Slavica ve ark., 2007).

7.1.4. Özgül yüzey alanı ve katyon değişim kapasitesi

Sepiyolitin özgül yüzey alanı B.E.T. yöntemi ile Quantachrome marka NOVA 2200 model yüksek hızlı volumetrik sorpsiyon analizöründe yapılmıştır. Yüzey analizinden önce 250µ altı sepiyolit 110⁰C'de aktiflenmiştir. Sıvı azot ortamında (77 K), azot adsorpsiyonu ile yüzey alanı B.E.T. yöntemiyle 287,40 m²/g olarak bulunmuştur. Yoğunluğu ise 2,872 g/cm³ olarak belirlenmiştir. Katyon değişim kapasitesi ise 35 meq/100g olarak tespit edilmiştir. Bulunan değerler literatür ile uyumludur.

7.1.5. Sulu ortamdaki kimyasal davranışlarının incelenmesi

Sepiyolitin sulu ortamdaki kimyasal davranışları %5 katı oranında süspansiyon içinde zamana bağlı olarak doğal, asidik ve bazik ortamda incelenmiştir. Süspansiyonun pH'sı 1 M HCl ve 1 M NaOH çözeltileri ile ayarlanmıştır. Ölçümler Sartorius Marka pH/iyonmetre ile yapılmıştır. Buharlaşmayı engellemek için beherin üzeri parafilm ile kapatılmış ve bir magnetik karıştırıcı kullanılarak ölçme süresi boyunca karışım 300 dev/dak.'da oda sıcaklığında karıştırılmıştır.



Şekil 7.2. Sepiyolitin pH profili

Sepiyolitin pH profili şekil 7.1’de verilmiştir. Başlangıçta Doğal sepiyolitin pH değeri 9,24 ölçülmüş, 2 dakika sonra pH 9,25’e, 10 dakika sonra pH 9,28’e inmiştir. 200.dakikada 8,81 değerine ulaşmış ve bundan sonra fazla bir değişme olmayarak pH 8,5 civarındadır. Sepiyolit içindeki safsızlıklardan dolayı çözeltiye geçen pozitif yüklü iyonlarla su içindeki OH⁻ iyonlarının birleşerek ortamdaki hidroksil iyonlarının azalmasıyla izah edilebilir.

Başlangıçta pH 4,64 değerini gösteren HCl ile modifiye edilmiş sepiyolit numunesi 2. dakikada 4,88, 10. dakikada pH 5,30 değerine yükseldiği 200. dakikada pH 7,08 değerinde ve sonra fazlaca yükselmediği görülmektedir. Buradaki pH artışı Si-O-Si bağlarının ortamdaki H⁺ iyonları ile birleşmesi ve ortamdaki H⁺ iyonlarının azalmasıyla açıklanabilir.

NaOH ile modifiye edilmiş sepiyolitin pH’sı 10,34 olarak başlangıçta ölçülmüş, 2 dakika içerisinde pH 10,33’e 10. dakikada pH 10,30’a düşmektedir. 220.dakikada ise pH 9,70 olarak ölçülmüştür. 10 saat sonra dengeye ulaşmış pH 8,4 olmuştur. Çözeltinin pH değerindeki azalma ortamda bir kısım Si atomunun yapıyı terk ederek çözeltide OH⁻ iyonları ile Si(OH₃)⁻, Si(OH)₄ gibi yapılar oluşması ile izah edilebilir.

7.2. Zeta Potansiyeli Ölçümleri

Zeta Potansiyeli (ξ), bir sıvı çözelti içerisindeki mineral parçacıkların ölçülebilen yüzey potansiyelidir. Çözelti içerisinde adsorplayıcı ile adsorplanan madde arasındaki elektrostatik etkileşimlerin belirlenmesi katı parçacıkların zeta potansiyel ölçümleri ile gerçekleşmektedir. Örneğin su veya bir çözelti içerisinde bulunan negatif yüzey yüküne sahip bir katı malzemenin yüzeyinde bulunan elektriksel yüklerden kaynaklanan bir elektriksel potansiyeli vardır. Çözelti içerisindeki zıt işaretli pozitif denge iyonları yüzey yakınında sabit bir tabaka oluştururlar. Bu tabakaya “Stern Tabaka” (elektriksel çift tabaka) adı verilir. Bu denge iyonları yüzey yükünü dengelemeye çalışırlar ve yüzeyden uzaklaştıkça konsantrasyonu azalarak çözeltinin konsantrasyonuna erişir. Kimyasal dengeye ulaşıldığında, katı parçacığın yüzeyindeki elektriksel yük difüze tabakada bulunan iyonların oluşturduğu elektriksel yük ile dengelenir. Yani mineral parçacığın yüzey potansiyeli sıfıra inecektir (Ersoy, 2000).

Sepiyolitın sıfır yük noktası ve tek, çift ve üç değerlikli elektrolit çözeltileri varlığında farklı konsantrasyonlara göre zeta potansiyelleri Karışık Modlu Faz Analizli Işık Saçınımı (M3-PALS: Mixed Mode Measurement Phase Analysis Light Scattering) ilkesiyle çalışan Malvern marka Zeta-NanoSizer ile ölçülmüştür. Başlangıç pH'ları 2-11 aralığında değişen 1×10^{-4} - 1×10^{-2} M aralığındaki 50 ml'lik çözeltilerin içerisine 0,05 gram sepiyolit örnekleri ilave edildikten sonra 2 saat magnetik karıştırıcıda karıştırarak süspansiyonların dengeye gelmesi sağlandı. Karıştırma sonunda süspansiyon, büyük partiküllerin çökmesi için bir süre bekletildi. Zeta potansiyeli iki kez ölçüldü ve ortalamalar alındı. Son pH'ları okundu. Son pH'lara karşı zeta potansiyeli değerleri ile grafikler elde edildi.

7.2.1. Sepiyolitın sıfır yük noktası'nın (s.y.n.) belirlenmesi

Katı tanelerin sıfır yük noktası çözelti içerisinde pH'ya göre yapılan zeta potansiyel ölçümleri sonucu elde edilirse; buna izoelektrik noktası (iep) denilmektedir. iep ifadesi katının kayma düzlemi üzerindeki eksi (-) ve artı (+)

yüklerin toplamı olan toplam net yükün 0 (sıfır) olduğu pH değerini göstermektedir. Tanelerin iep değeri doğrudan zeta potansiyel ölçüm yöntemleri ile ölçülebilmekte ve tespit edilebilmektedir. “Sıfır yük noktası” (s.y.n.) ifadesi ise tanenin gerçek yüzeyi üzerindeki toplam net yükünün sıfır olduğu noktayı (pH’yı) ifade eder (Ersoy ve Çelik, 2004).

Sepiyolitin sıfır yük noktası (s.y.n.) tayini için 1×10^{-3} M NaCl pH’ya göre zeta potansiyel ölçümleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 7.2’de verilmiştir. pH ayarlamaları 1M HCl ve 1M NaOH çözeltisi ile yapılmış ve %0,1’lik katı oranı kullanılmıştır. Grafikten de görüldüğü üzere pH 2-11 aralığında yapılan zeta potansiyel ölçümlerinden sepiyolite ait sıfır yük noktasının pH 5,5 civarında olduğu bulunmuştur. pH 2-5 aralığında ortamdaki H^+ iyonlarının artması ile elektriksel çift tabaka bastırılır ve dolayısıyla zeta potansiyel değeri +4 mV’a kadar artar. Süspansiyonun pH’sını azalması sonucu negatif yük merkezleri üzerine H^+ iyonlarının adsorplanmasından dolayı negatif potansiyel azalır. Süspansiyonun pH değerinin artması ile sepiyolitin negatif yükleri artar. Bu sonuç sepiyolitin pozitif yük merkezleri üzerine hidroksillerin adsorplanması veya yüzey hidroksil grupların proton kaybetmesiyle açıklanabilir.

Elektrokinetik potansiyel ölçümleri, koloidal sistemlerde elektrostatik etkileşmelerin incelenmesi için kolloid kimyasında kullanılmaktadır. Yüzey aktif madde ve pH’nın elektrokinetik potansiyeline etkileriyle ilgili çalışmaların katı yüzeylerinin niteliği hakkında bilgi vermesi nedeniyle, elektrokinetik ölçümler katı yüzeylerini karakterize etmede giderek artan bir şekilde başarıyla kullanılmaktadır (Tekin, 2004).

Bir katı yüzeyi, polar bir sıvı ortamıyla temas ettiği zaman elektrokinetik olay gözlenir. Çünkü katı-sıvı ara yüzeyinde bir elektriksel çift tabaka meydana gelir. Bir katı yüzeyinin polar bir atom ile temasında yüzey üzerindeki potansiyel,

- i. Yüzey gruplarının iyonlaşması,
- ii. Katyon veya anyonların tercihli adsorpsiyonu,
- iii. Polielektrolitlerin adsorpsiyonu,
- iv. Katyon ve anyonların izomorfik yer değiştirmeleri,
- v. Elektronların kazanılması veya kaybedilmesi sonucu meydana gelir.

Metal olmayan yüzeylerin çoğu (örneğin organik polimerler ve oksitler) sulu

elektrolitler, surfaktantlar veya polielektrolit çözeltileriyle temas ettiğinde, yukarıdaki mekanizmaların ilk üçü meydana gelir (Alkan ve Doğan 2002).

Oksit / sulu faz ara yüzeyindeki elektriksel yükün oluşumu yüzey hidroksil gruplarının proton alma / vermesi ile açıklanabilir. Yüzey iyonlaşma reaksiyonları için denge reaksiyonları aşağıdaki gibi yazılabilir (Alkan ve Doğan 2002).



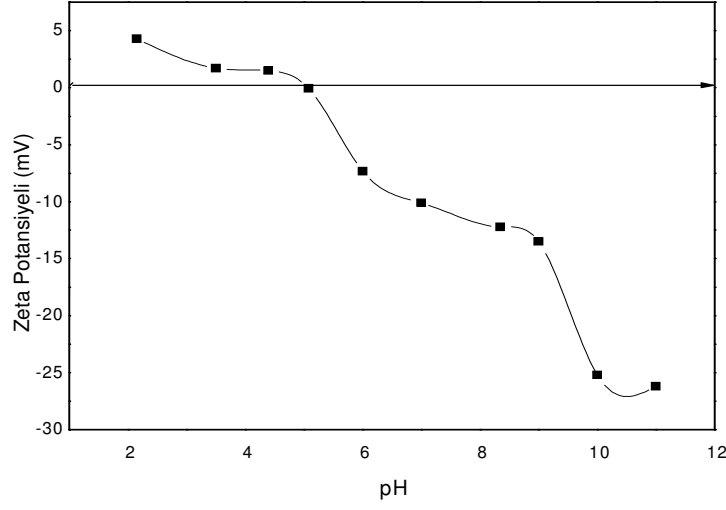
(7.1) denklemi s.y.n. altındaki pH'larda (7.2) denklemi s.y.n. üstündeki pH'larda meydana gelmektedir. s.y.n. ise (7.3) denklemi yazılabilir.

Asidik pH'larda S-OH grupları protonlanarak S-OH₂⁺ gruplarını oluşturması nedeniyle, katı tanecikler pozitif zeta potansiyeli gösterirler. İzoelektronik noktanın üzerindeki pH' larda ise katı tanecik yüzeyindeki S-OH gruplarının proton kaybederek S-O⁻ haline gelmeleri nedeniyle zeta potansiyeli negatif değerler alır. (Tekin, 2004).

pH 2-11 aralığında yapılan zeta potansiyeli ölçümleri sonucunda sepiyolite ait sıfır yük noktasının pH 5,48 değeri grafik Şekil 7.2'de verilmektedir. Kahverengi sepiyolitinin s.y.n. pH= 5 civarında bulunmuş ve katyon değişiminden dolayı özellikle çok değerlikli iyonların (Ca⁺², Al⁺³, Pb⁺², Co⁺²) magnezyum ile yer değiştirerek yüzeyin yükünü belirlemede önemli rol oynadıkları tespit edilmiştir (Sabah ve ark. 1998).

Asidik pH'larda S-OH gruplarının protonlanarak S-OH₂⁺ gruplarını oluşturması nedeniyle, katı yüzeyi zeta potansiyel değeri pozitifdir. İzoelektronik noktanın üzerindeki pH'larda ise yüzeyde S-OH grupları proton kaybeder ve S-O⁻ haline gelerek zeta potansiyelini negatif değere düşürürler.

Sepiyolit üzerine pH 5-11 aralığında sepiyolit yüzeyinin negatif yüklü olması, elektrostatik etkileşimle organik veya inorganik katyonik kirleticilerin fiziksel adsorpsiyonu arttıracığından olumlu bir özellik kabul edilebilir. Benzer şekilde, asidik ortamlarda sepiyolitinin yüzey yükünün pozitif olması organik veya inorganik anyonik kirleticilerin sepiyolit ile giderilmesinde önemli bir özelliktir.



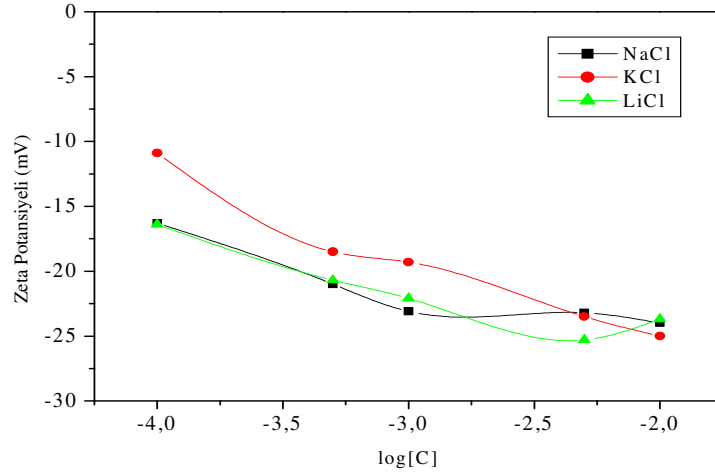
Şekil 7.3. Sepiyolitin 1×10^{-3} M NaCl İyonik Şiddette s.y.n. belirlenmesi

7.2.2. Farklı değerlikli elektrolit çözeltileri varlığında sepiyolitin zeta potansiyel değişimi

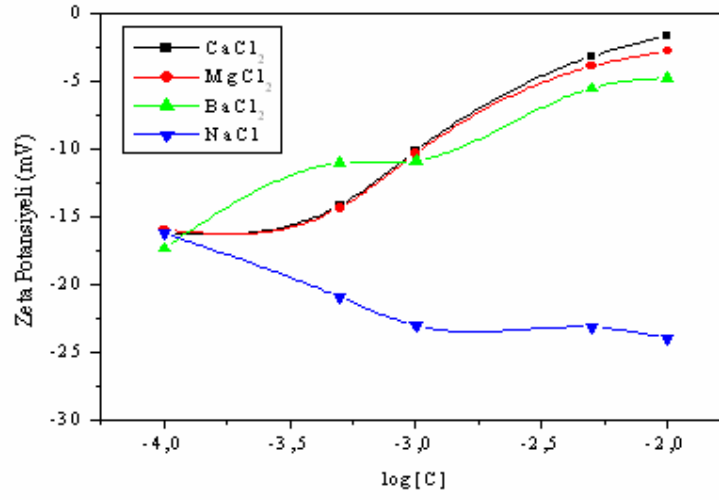
Bir katı yüzeyi, polar bir sıvı ortamıyla temas ettiği zaman elektrokinetik olay gözlenir. Çünkü katı-sıvı ara yüzeyinde bir elektriksel çift tabaka meydana gelir. Bir katı yüzeyinin polar bir atom ile temasında yüzey üzerindeki potansiyel yüzey gruplarının iyonlaşması, kation ve anyonların tercihli adsorpsiyonu, kation ve anyonların izomorfik yer değiştirmeleri, elektronların kazanılması veya kaybedilmesi sonucu meydana gelir. Sulu faz ara yüzeyindeki elektriksel yükün oluşumu yüzey hidroksil gruplarının proton alması veya vermesi ile açıklanır.

Burada sepiyolit örneklerinin elektrokinetik ölçümleri, farklı konsantrasyonlardaki tek, çift ve üç değerlikli NaCl, KCl, LiCl, BaCl₂, CaCl₂, MgCl₂, NaNO₃, Ca(NO₃)₂, Na₂CO₃, Li₂CO₃, FeCl₃, Al(NO₃)₃, CuCl₂ elektrolit çözeltileri içinde araştırılmıştır. Bu işlemler için 5×10^{-2} M/ l stok çözeltilerden 50 ml'lik 1×10^{-4} M/1, 5×10^{-4} M/1, 1×10^{-3} M/1, 5×10^{-3} M/1, 1×10^{-2} M/1 çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltiler içerisine önceden deiyonize su ile birkaç kez yıkanmış ve kurutulmuş parçacık boyutu 100 µm'den daha küçük 0,05 gram sepiyolit ilave

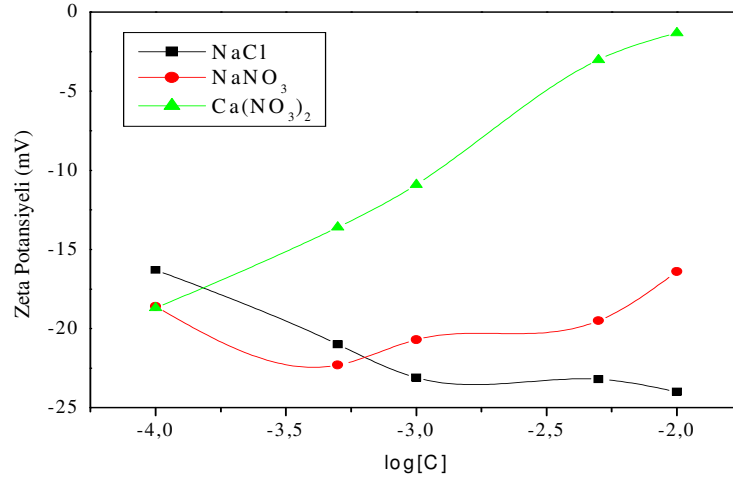
edilerek magnetik karıştırıcıda 2 saat süreyle karıştırılmıştır. Katı-sıvı ayrımı için yaklaşık 2 saat bekletildikten sonra üstten alınan sıvı hücre içine enjekte edilmiştir. Malvern marka Zeta-NanoSizer ile zeta potansiyel ölçümleri 25 °C’de gerçekleştirilmiştir. Bulunan zeta potansiyeli, iletkenlik, pH ve mobilite değerleri tablo şeklinde Ek-4, Ek-5, Ek-6’da verilmiştir. Tablolardaki zeta potansiyel değerlerine karşılık konsantrasyon değerleri göz önüne alınarak şekil 7.4. - şekil 7.18. grafikleri çizilmiştir.



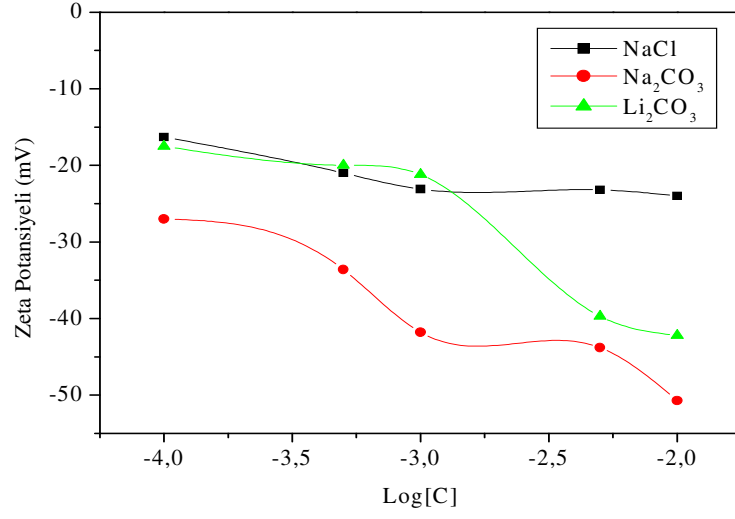
Şekil 7.4. Doğal sepiyolitin tek değerlikli katyonik elektrolit çözeltileri NaCl, KCl, LiCl içinde konsantrasyona bağlı zeta potansiyeli değişimi grafiği



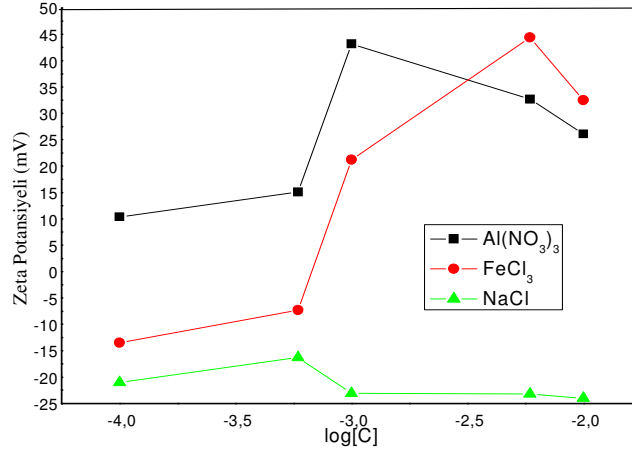
Şekil 7.5. Doğal sepiyolitın çift değerlikli katyonik elektrolit çözeltileri BaCl₂, CaCl₂, MgCl₂ içinde konsantrasyona bağlı zeta potansiyeli değişimi grafiği (ve tek değerlikli NaCl ile karşılaştırılması)



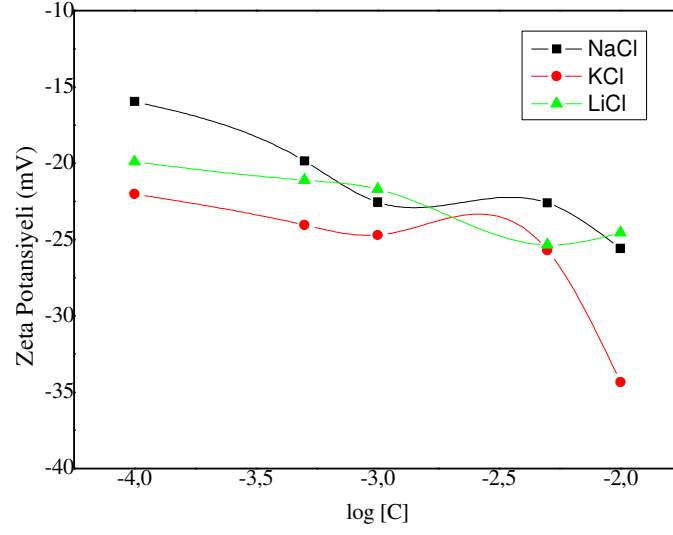
Şekil 7.6. Doğal sepiyolitın tek değerlikli anyonik elektrolit çözeltileri NaNO₃, Ca(NO₃)₂ içinde konsantrasyona bağlı zeta potansiyeli değişimi grafiği (ve tek değerlikli katyonik NaCl çözeltisi değerleri ile karşılaştırılması)



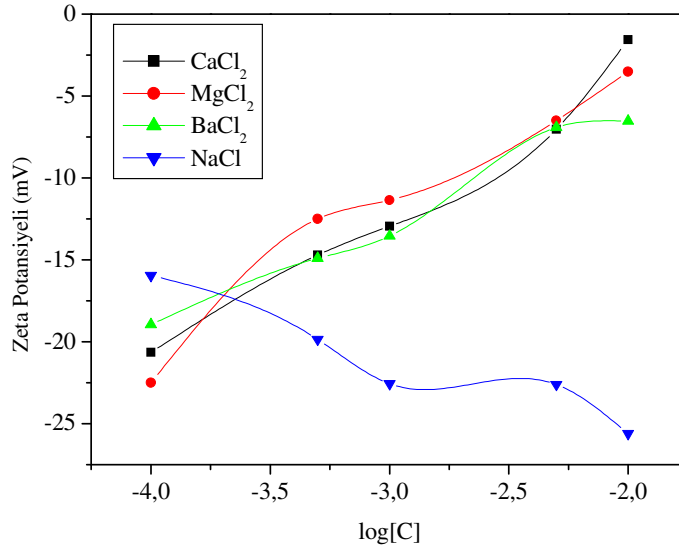
Şekil 7.7. Doğal sepiyolitin çift değerlikli anyonik elektrolit çözeltileri Na₂CO₃, Li₂CO₃ içinde konsantrasyona bağlı zeta potansiyeli değişimi grafiği (ve tek değerlikli katyonik NaCl çözeltisi değerleri ile karşılaştırılması)



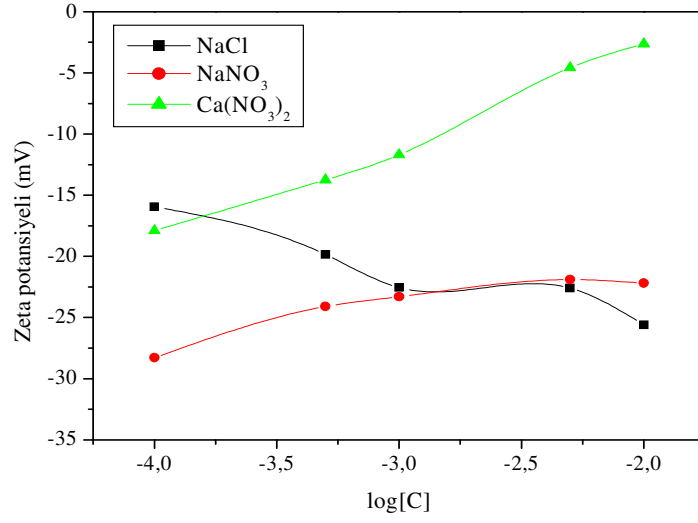
Şekil 7.8. Doğal sepiyolitin Al(NO₃)₃, FeCl₃ elektrolit çözeltileri konsantrasyona bağlı zeta potansiyeli değişimi grafiği (ve tek değerlikli katyonik NaCl çözeltisi değerleri ile karşılaştırılması)



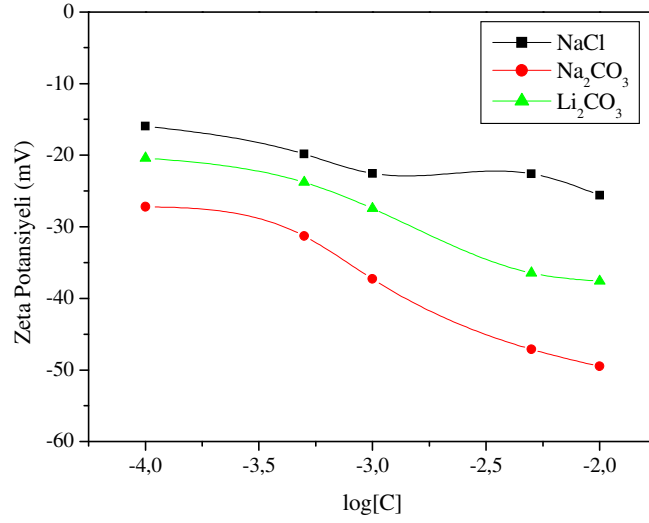
Şekil 7.9. 0.5 M HCl ile aktive edilmiş sepiyolitın tek değerlikli katyonik elektrolit çözeltileri NaCl, KCl, LiCl içinde konsantrasyona bağlı zeta potansiyeli değişimi grafiği



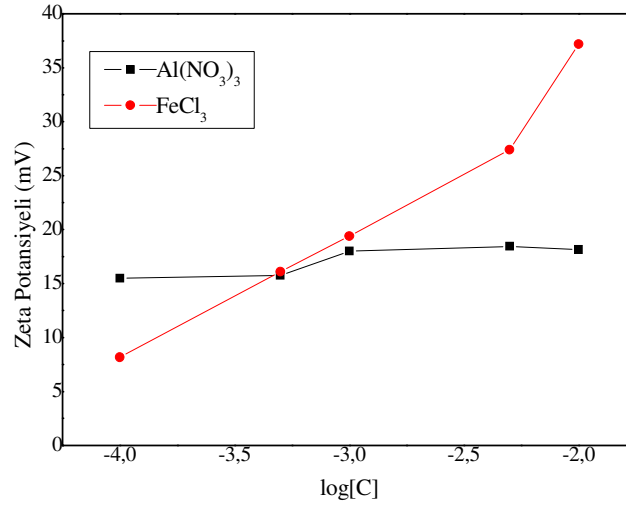
Şekil 7.10. 0.5 M HCl ile aktive edilmiş sepiyolitın çift değerlikli katyonik elektrolit çözeltileri BaCl₂, CaCl₂, MgCl₂ içinde konsantrasyona bağlı zeta potansiyeli değişimi grafiği (ve tek değerlikli NaCl ile karşılaştırılması)



Şekil 7.11. 0.5 M HCl ile aktive edilmiş sepiyolitın tek değerlikli anyonik elektrolit çözeltileri NaNO₃, Ca(NO₃)₂ içinde konsantrasyona bağlı zeta potansiyeli değişimi grafiği (ve tek değerlikli katyonik NaCl çözeltisi değerleri ile karşılaştırılması)



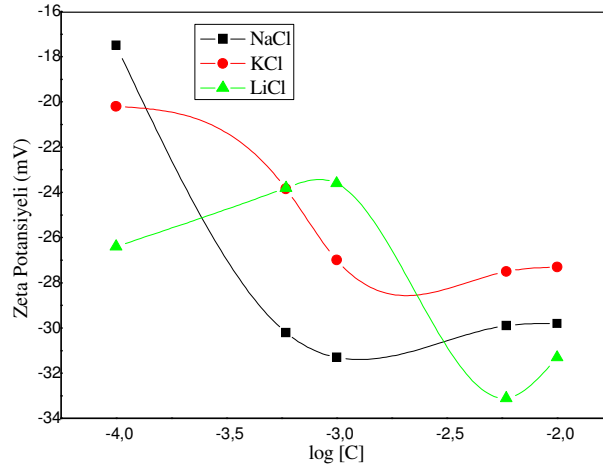
Şekil 7.12. 0.5 M HCl ile aktive edilmiş sepiyolitın çift değerlikli anyonik elektrolit çözeltileri Na₂CO₃, Li₂CO₃ içinde konsantrasyona bağlı zeta potansiyeli değişimi grafiği (ve tek değerlikli katyonik NaCl çözeltisi değerleri ile karşılaştırılması)



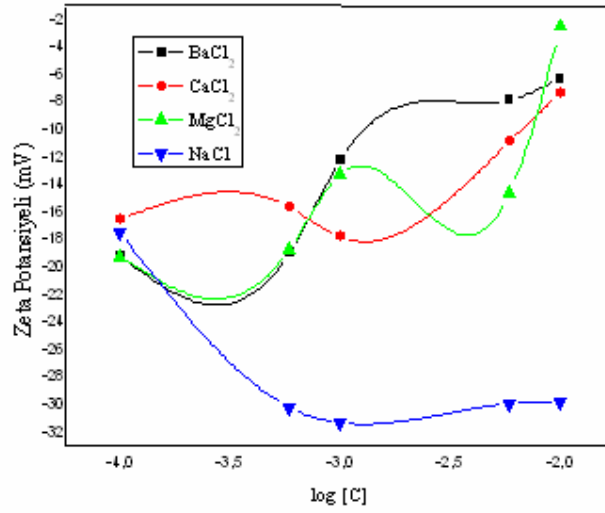
Şekil 7.13. 0.5 M HCl ile aktive edilmiş sepiyolitın Al(NO₃)₃, FeCl₃ elektrolit çözeltileri konsantrasyona bağlı zeta potansiyeli değişimi grafiği

Kil minerallerinin aktivitesi, yüzey aktivitelerinin bir fonksiyonudur. Sepiyolit partüküllerinin yüzeyinde lif eksenleri boyunca sıralanan Si-OH grupları, belirli derecede asit özelliğine sahiptir ve katalizör ya da reaksiyon merkezi olarak davranabilir. Doğal sepiyolitte SiO₂ mol oranının daha yüksek olması asidik özelliğin daha yüksek olmasını sağlamaktadır. Sepiyolit hem asidik hem de bazik merkeze sahip olması nedeniyle, asit-baz çift fonksiyonlu bir katalizördür (Çetişli, 1985).

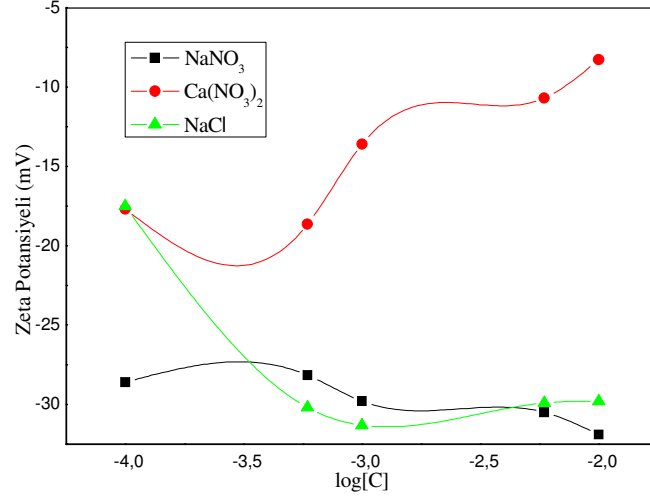
Sepiyolitın 0,5 M asit aktivasyonu ile yapılan zeta potansiyeli ölçümlerinde doğal sepiyolit ile yapılan ölçümlere göre daha düşük zeta potansiyel değerleri bulunmuştur. Asit aktivasyonu ile sepiyolitın zeta potansiyel değerleri negatiften pozitive geçişi görülmemiştir.



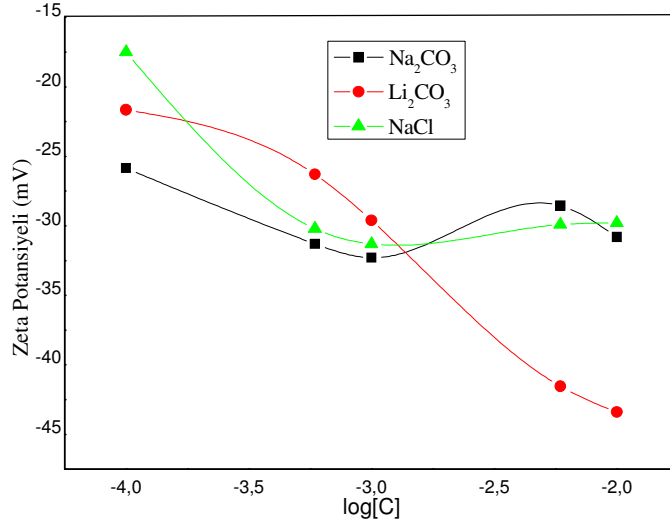
Şekil 7.14. 1 M HCl ile aktive edilmiş sepiyolitin tek değerlikli katyonik elektrolit çözeltileri NaCl, KCl, LiCl içinde konsantrasyona bağlı zeta potansiyeli değişimi grafiği



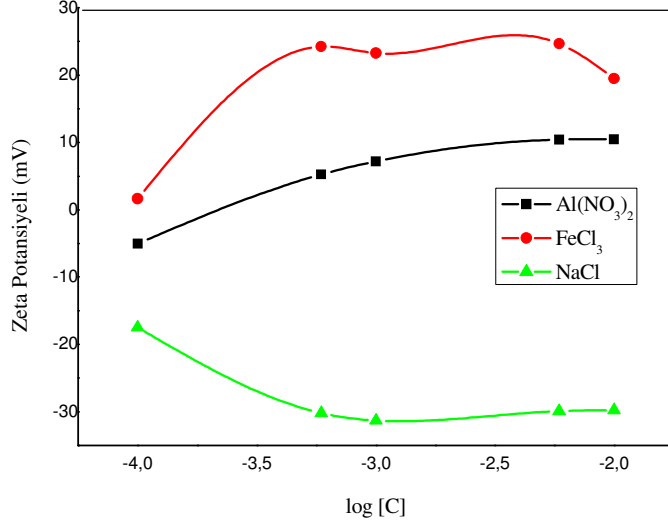
Şekil 7.15. 1 M HCl ile aktive edilmiş sepiyolitin çift değerlikli katyonik elektrolit çözeltileri BaCl₂, CaCl₂, MgCl₂ içinde konsantrasyona bağlı zeta potansiyeli değişimi grafiği (ve tek değerlikli NaCl ile karşılaştırılması)



Şekil 7.16. 1 M HCl ile aktive edilmiş sepiyolitin tek değerlikli anyonik elektrolit çözeltileri NaNO₃, Ca(NO₃)₂ içinde konsantrasyona bağlı zeta potansiyeli değişimi grafiği (ve tek değerlikli katyonik NaCl çözeltisi değerleri ile karşılaştırılması)



Şekil 7.17. 1 M HCl ile aktive edilmiş sepiyolitin çift değerlikli anyonik elektrolit çözeltileri Na₂CO₃, Li₂CO₃ içinde konsantrasyona bağlı zeta potansiyeli değişimi grafiği (ve tek değerlikli katyonik NaCl çözeltisi değerleri ile karşılaştırılması)



Şekil 7.18. 1 M HCl ile aktive edilmiş sepiyolit Al(NO₃)₃, FeCl₃ elektrolit çözeltileri konsantrasyona bağlı zeta potansiyeli değişimi grafiği

Katı yüzeyi ile oluşan elektriksel çift tabaka arasında kalan sıvı katmanda dengeleyici iyonlar ile zıt işaretli iyonlar arasında etkileşme olmaktadır. Farklı konsantrasyon değerindeki sıvı çözeltiler içindeki sepiyolit zeta potansiyel değişimleri incelenmiştir. Çizilen grafiklerde +1 değerlikli iyonların sepiyolit kristal yapısında bulunan tek katyonlarla eşdeğer miktarda yer değiştirmesi ile açıklanabilir. Çözeltilerdeki +2 değerlikli iyonların konsantrasyonlarının daha da artırılmasıyla elektriksel çift tabaka bastırılarak zeta potansiyeli azalmaktadır. Çözeltide +3 değerlikli iyonların konsantrasyonlarındaki artış sepiyolit zeta potansiyel değerlerini artırmıştır. Bu artış hızlanarak devam etmektedir.

Sepiyolit, pH 5,5 civarında s.y.n. değerine sahip olup, bu değer altındaki pH'larda pozitif, üstündeki pH'larda ise negatif zeta potansiyeli değerleri göstermektedir. Sepiyolit HCl ile modifikasyonundan elde edilmiş örneklerin zeta potansiyelleri incelendiğinde yapıdaki OH gruplarında azalma meydana gelmesi ve yapıya girdiği düşünülen gruplar nedeniyle yüzey özelliğinin değiştiği öngörülmektedir.

7.3. Sepiyolit ile Cu⁺² Adsorpsiyonu

Cu⁺² iyonunun adsorpsiyonunda sepiyolit, 0,5 M HCl ve 1 M HCl ile aktive edilmiş sepiyolit örneklerinin adsorpsiyonu incelenmiştir. CuCl₂ çözeltisi değişik konsantrasyonlarda hazırlanmış, sepiyolit ve aktive edilmiş sepiyolit örnekleri ile zeta potansiyeli ölçülmüştür.

Cu⁺² adsorpsiyonu için CuCl₂'den 1000mg/L molarite değerinde hazırlanan 1L stok çözeltiden 0.5mg/l, 1 mg/l, 2 mg/l, 3 mg/l, 4 mg/l, 5 mg/l seyreltik çözeltileri hazırlanmıştır. 100 ml'lik erlen içine 0.2 gram sepiyolit ve 100ml Cu⁺² çözeltisi ilave edilerek magnetik karıştırıcıda 30°C'de, 200 devir/dakika hızında karıştırılmıştır. Cu⁺² konsantrasyonu tayinleri HACH-LANGE marka DR 5000 model UV-Visible Spektrofotometre'de Cuvet 2 AccuVac test kitleriyle yapılmıştır. Deneysel bulunan sonuçlar tablo 7.15'de ve şekil 7.21'de verilmiştir. Adsorplanan katyon miktarı;

$$Q = \frac{C_i - C_d}{m} V$$

Q : Adsorplanan katyon miktarı (mg/g)

C_i : Başlangıç konsantrasyonu (mg/l)

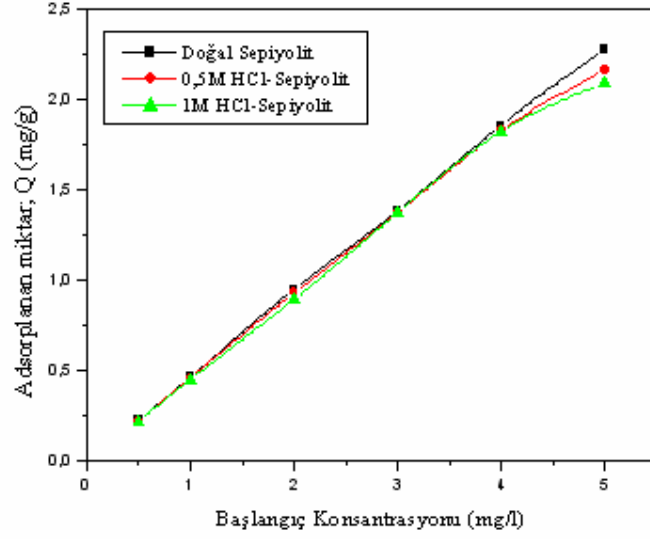
C_d : Denge konsantrasyonu (mg/l)

V : Çözeltinin hacmi (l)

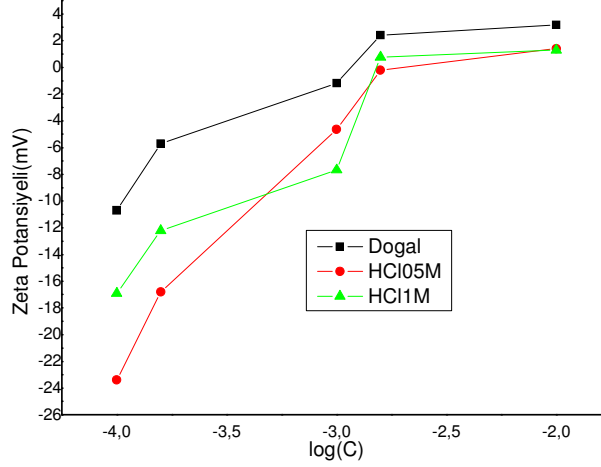
M : Adsorbentin kütlesi (g)

Çizelge7.2. Sepiyolit üzerine Cu^{+2} Adsorpsiyonu

Adsorbent	Başlangıç Konsantrasyonu C_i ; (mg/l)	Denge Konsantrasyonu C_d ; (mg/l)	Adsorplanan Miktar Q ; (mg/g)
Doğal Sepiyolit pH=6.63	0.5	0.45	0.225
	1.0	0.9	0.450
	2.0	1.86	0.930
	3.0	2.77	1.385
	4.0	3.66	1.830
	5.0	4.33	2.165
0.5 M HCl ile Aktive Edilmiş Sepiyolit pH=5.50	0.5	0.44	0.220
	1.0	0.93	0.465
	2.0	1.79	0.895
	3.0	2.73	1.365
	4.0	3.72	1.860
	5.0	4.56	2.280
1M HCl ile Aktive Edilmiş Sepiyolit pH=6.35	0.5	0.44	0.220
	1.0	0.92	0.460
	2.0	1.9	0.950
	3.0	2.75	1.375
	4.0	3.65	1.825
	5.0	4.19	2.095



Şekil 7.19. Sepiyolit Üzerine Bakır (Cu²⁺) Adsorpsiyonu



Şekil 7.20. Asitle aktive edilmiş ve doğal sepiyolitinin Cu²⁺ Zeta potansiyeli ölçümü

Sepiyolitte kristal örgüyü oluşturan iyon değiştirebilecek başlıca element Mg²⁺, dur. Sepiyolitinin asit aktivasyonunda çözünme reaksiyonu sonucu oktahedral tabakadaki magnezyum ile bağlı bulunan su molekülleri ve hidroksil gruplarının

bir kısmı, çözeltideki H^+ iyonlarıyla yer değiştirerek yapıdan uzaklaşmaktadır. Yüksek konsantrasyonlardaki asit çözeltileri ile yapılan asit aktivasyonu, pratikte sepiyolit yapıyı bozmaktadır. Çünkü bu tür mineraller özellikle H^+ tepkimesine karşı çok hassastır (Balcı, 1995).

Sepiyolit asit ile aktive edilerek kobalt iyonunun adsorplanmasının incelendiği bir çalışmada ise yüzey alanı aktivasyon işlemi sonuç artarken kobalt iyonunun adsorplanma miktarında beklenenin aksine bir düşüş görülmüştür (Kara M.,1999). Asit ile aktivasyon, sepiyolit yapılarında bulunan makro gözenekli yapıyı mikro gözenekli yapıya dönüştürmekte ve iyon değiştirmeyi zorlaştırarak adsorpsiyonu düşürmektedir. Ayrıca adsorpsiyonun azalması, aktivasyon sonucunda tetrahedral tabakanın dış yüzeylerinde bulunan Si-O-Si bağlarının kırılması sonucu oluşan Si-OH gruplarının daha fazla olması ve yapıdaki Mg iyonlarının tamamen uzaklaştırılmasına bağlanmıştır.

Sepiyolit asit aktivasyonunda kullanılan asit molaritesinin artmasıyla sepiyolit Cu^{+2} özelliğini tutma özelliğinde beklenen şekilde artma görülmemiştir. Asit aktivasyonu esnasında yapıda parçalanmalar sonucu yeni gözenek ve yüzeyler oluşması sebebiyle sepiyolit yüzey alanı artmaktadır. Yüzey alanı artmış sepiyolit daha fazla Cu^{+2} tutması beklenmektedir. Sepiyolit tabakasındaki oktahedral tabakanın çökmeye başlaması ve iyon değiştirebilen katyonların aktivasyon sonucu azalması bunun sebebi olabilir. Sepiyolit H^+ iyonlarının yapıyı kısmen tahrip ettiği literatürde belirtilmiştir (Inukai K.ve ark.,1994). Diğer taraftan asit aktivasyonu ile H^+ iyonlarının yapıya bağlanarak negatif yüklü bölgeleri bloke etmesi ve Cu^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunu azaltması da başka bir sebep olarak gösterilebilir. Cu^{+2} adsorpsiyonundaki azalmaya paralel olarak yapılan zeta potansiyel ölçümleri de görülmektedir. Çözelti konsantrasyonlarındaki artışa rağmen zeta potansiyel değerleri azalmıştır.

8. DENEY SONUÇLARININ YORUMLANMASI

Çalışmada kullanılan sepiyolitın yüzey alanı $287,4 \text{ m}^2/\text{g}$, yoğunluğu ise $2,872 \text{ g/cm}^3$ olarak belirlenmiştir. Katyon değişim kapasitesi ise $35 \text{ meq}/100\text{g}$ olarak tespit edilmiştir. Doğal sepiyolitte SiO_2 mol oranının daha yüksek olması asidik özelliğin daha yüksek olmasını sağlamaktadır. Isıl aktivasyon sıcaklığı ile sepiyolitın asidik karakteri daha da artmakta ve buna paralel olarak asitli reaksiyonlardaki katalizör etkinliği de fazlalaşmaktadır. Katalizör etkinliğin en yüksek olduğu ısı aktivasyon sıcaklığı 500°C 'dir (Sabah ve diğ.,1998). Bu bilgilere göre numunenin asit özelliği baskındır.

Termal analiz deneylerinde doğal, 0,5 M HCl ile aktive edilmiş sepiyolit ve 1M HCl ile aktive edilmiş sepiyolit örneklerinin DTA ve TGA eğrileri incelenmiştir. Doğal sepiyolit; fiziksel adsorplanmış higroskopik su, kimyasal adsorplanmış zeolitik su, kristal yapıda bulunan bağlı su ve hidroksil suyu olmak üzere dört çeşit su içermektedir. Sepiyolite ısı işlem uygulandığında, adı geçen su molekülleri nedeniyle, değişik termal davranışlar göstererek yapısal ve morfolojik değişimlere uğramaktadır. Diferansiyel Termik Analiz (DTA) ve Termo Gravimetrik Analiz (TGA) yöntemleri ile farklı sıcaklık bölgeleri dikkate alınarak incelenen numune örneklerinde bağlı suyun ilk yarısı $250^\circ\text{C} - 450^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında, tamamı ise 750°C sıcaklığına kadar yapıdan uzaklaştığını, $700^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığındaki DTA eğrisindeki endotermik pikler hidroksil su kaybını göstermektedir. TGA analizinde bu aralıkta meydana gelen kütle kaybı DTA eğrisi ile uyumludur. Sepiyolitın asit aktivasyonu ile magnezyum yapıyı terk etmektedir. Mg'nin koordinasyonunda bulunan bağlı su ve hidroksil suyu termal işlemden önce yapıyı terk ettiğinden, asitle aktive edilmiş sepiyolit doğal sepiyolite göre bağlı su ve hidroksil suyun yapıda ayrılmasıyla oluşan kütle kaybı daha az olmuştur. 0,5 M HCl ile aktive edilmiş sepiyolit örneğindeki toplam kütle kaybı % 19,3 iken 1 M HCl ile aktive edilmiş sepiyolit örneğinde toplam kütle kaybı yaklaşık olarak % 18 olmuştur. Grafiklerdeki piklerden asit konsantrasyonu arttıkça kütle kaybında görülen azalma ile kristal yapının bozulması da azalmaktadır.

Sabah (1998) tarafından sepiyolitın koloidal davranışını belirleyebilmek için yaptığı doğal, asidik ve bazik pH'larda zamana bağlı olarak yapılan

ölçümlerde sepiyolitın kendi pH'sına (pH= 8,5) ulaşılmış, buradan da sepiyolit süspansiyonlarının her ortamda pH=8,5 civarında tampon bir pH oluşturdukları anlaşılmaktadır. Sepiyolit, su içerisinde pH 8,5 civarında doğal bir pH değerine sahiptir. pH 2-11 aralığında yapılan zeta potansiyel ölçümlerinde sepiyolitın negatif yüzey yüküne sahip olduğu belirlenmiştir.

Sepiyolitın potansiyel belirleyici iyonları, diğer silikat içeren mineraller ile kil mineralleri gibi H^+ ve OH^- iyonlarıdır. Bir mineralin sıfır yük noktasını, mineral / su ara yüzeyinde meydana gelen bütün etkileşimler açıklar. Bu etkileşimler H^+ ve OH^- 'ların iyonik şiddette reaksiyonlarıdır. Sepiyolit için pH 5,5 olarak belirlenen s.y.n, yüzeyde yük bulunmadığı, yani toplam pozitif yüklerin toplam negatif yüklere eşit olduğu pH değeridir. pH 5-11 aralığında sepiyolit yüzeyinin negatif yüklü olması, elektrostatik etkileşimle organik veya inorganik katyonik kirleticilerin fiziksel adsorpsiyonunu artıracaktır.

Sepiyolitın negatif yüzey yükünü dengeleyen, elektrolit çözeltileri içinde +1 değerlikli iyonların birikmesiyle elektriksel çift tabaka genişler ve zeta potansiyel değeri NaCl'ye göre $MgCl_2$ ve $CaCl_2$ elektrolit çözeltisi için daha yüksek çıkar. Elektriksel çift tabaka kalınlığı (ya da çözeltideki iyonların konsantrasyonu) valans sayısı ile ters orantılıdır. Elektriksel çift tabakanın geniş/dar olması zeta potansiyelinin yüksek/düşük olmasını sağlar.

Elektrolit çözeltileri içerisinde bulunan Na^+ , K^+ ve Li^+ gibi tek değerlikli katyonların sepiyolitın zeta potansiyeli üzerine fazla bir etkisi olmazken Ca^{+2} , Mg^{+2} ve Ba^{+2} gibi çift değerlikli ve Fe^{+3} , Al^{+3} gibi üç değerlikli katyonların etkisi daha fazla olup, belli bir konsantrasyon değerinden sonra elektriksel çift tabakanın bastırılmasıyla, sepiyolitın zeta potansiyeli mutlak değerce azalmakta, hatta üç değerlikli katyonlar için pozitif bölgeye kaymaktadır. Asit aktive edilmiş sepiyolit numunelerinin bütün elektrolit çözeltileri içinde zeta potansiyel değerleri, asit konsantrasyonu arttıkça zeta potansiyel değeri de mutlak değerce artmıştır. Asit ile aktivasyon, sepiyolitın yapısında bulunan makrogözenekli yapıyı mikrogözenekli yapıya dönüştürmekte ve iyon değiştirmeyi zorlaştırarak adsorpsiyonu azaltmaktadır. Ayrıca adsorpsiyonun azalması aktivasyon sonucunda tetrahedral tabakanın dış yüzeylerinde Si-O-Si bağlarının kırılması

sonucu oluşan Si-OH gruplarının daha fazla olması ve yapıdaki Mg^{+2} iyonlarının tamamen uzaklaştırılması ile açıklanmıştır.

Çözelti içerisinde çift değerlikli katyonların konsantrasyonu artarken, sepiyolitın zeta potansiyeli değerleri mutlak değerce azalmakta (daha az negatif değer almakta), fakat iki değerlikli anyonların konsantrasyonu arttıkça zeta potansiyeli mutlak değerce artmaktadır.

Asit aktivasyonu ile H^+ iyonlarının yapıya bağlanarak negatif yüklü bölgeleri bloke etmesi ve Cu^{+2} iyonlarının adsorpsiyonunu azalttığı görölmüş ve yapılan zeta potansiyel ölçümleri çözelti konsantrasyonlarındaki artışa rağmen zeta potansiyel değerlerin de azaldığı görölmektedir.

KAYNAKLAR

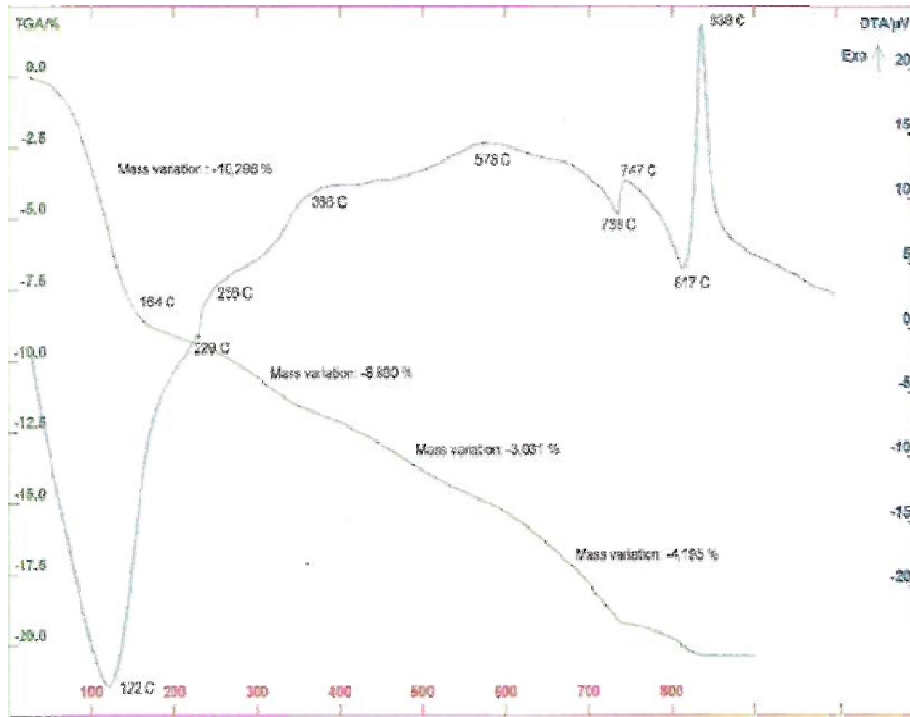
- Alkan, M., Demirbaş, Ö., and Doğan, M. (2004), “*Fresenius Environmental Bulletin*”.**13** (11a), 1112-1121.
- Alkan, M., and Doğan, M. (2001), “*Journal of Colloid and Interface Science*”. 243, 280-291.
- Alvarez, A. (1984), “*Palygorskite Sepiolite Occurrences, Genesis and Uses. Sepolite : Properties and Uses*”; Singer, A., and Galan, E., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 253-287.
- Alvarez, A., (1984), *Sepiolite: Properties and Uses*, Tolsa SA, Madrid, Spain.
- Brauner, K., Preisinger, A., (1956), *Struktur und Entstehung des Sepioliths, Tschermaks Miner. Petrog. Mitt.* **6**, pp 120-140.
- Branauer, S., Emmett, P.H. Teller, E. (1938) *Adsorption of gases in multi-molecular layers, Journal of the American Chemical Society*, **60**, 309-319.
- Berkem, A.R., Baykut, S. (1980), *Fizikokimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları Sayı:3262, Kimya Fakültesi No:42, İstanbul.
- Brigatti M.F., Lugli C, Popli L., (2000), “*Kinetics of Heavy Metal Removal and Recovery in Sepiolite*”, *Applied Clay Science*, **16**, pp 45-57.
- Chapman, H.D. (1965) *Cation exchange capacity, in Methods of Soil Analysis. Edited by J.A. Black, Agronomy*, Am. Inst. Agronomy, Madison, Wisconsin, **9**, 891-901.
- Çetişli , H., *Asetik Asit ile n-bütanolün Eskişehir Sepiyoliti Üzerinde Esterleşmesi*, A.Ü. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt II, Sayı 1, 109-117, Eskişehir, (1985).
- Çokça, E.(1993), “*Metilen Mavisi Deneyi ile Killerin Katyon Değişim Kapasitelerinin Tespiti*”, 6 ncı Ulusal Kil Sempozyumu, 335-344.
- Dandy, A.J. (1982), *Clays and Clay Minerals*. **30**, 347-352.
- Dikmen, S. (2007), *HDTMA-Zeolitin Hazırlanması ve Sulu Çözüldüden Nitrat Adsorpsiyonu*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik ABD, Eskişehir.
- DPT-VI. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Endüstri Mineralleri, ÖİK Raporu, (1996).

- Ejder, M. (2004), *Ham ve Kalsine Edilmiş Dolomit Yüzeyine Sulu Çözeltilerden Fosfat Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya ABD, Erzurum.
- Erkut H., Tüzün Ş, (1984), *Kolloid Kimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Sayı:3262, Mühendislik Fakültesi No:66, Güray Matbaası, İstanbul.
- Ersoy, Çelik, M. S. ve Ersoy, B. (2004), *Mineral Nanoparticles: Electrokinetics, Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Marcel Dekker, New York.
- Fenol, P. and Martin Vivaldi, J.L. (1968), *Anales de quimica* **64**, 7782.
- Fersman, A.E., (1913), *Research on Magnesium Silicates*, Zap. Imp. Akad. Nauk, **32**, pp 321-430.
- Grim R.E, (1968), *Clay mineralogy*, 2, Mc Graw Hill, New York.
- Günay E., (1999), *Eskişehir-Sivrihisar Sepiyolitlerinin Karakterizasyonu ve Sinterleme Davranışları*, İstanbul Üniversitesi.
- Hunter, R.J., *Introduction to Modern Colloid Science*, Oxford Science.
- Hoca, M.(2002), *Sepiyolit'in Aktifleştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Müh. ABD, İstanbul.
- İlker, T. ve Gençoğlu, H. (1995), "Lületaşı-Tabakalı Sepiyolit –Alpulgit", MTA Raporu.
- Inukai K., Miyawaki S., Tomura S., Shimosaka K., İrkeç T., 1994, "Purification of Turkish Sepiolite through Hydrochloric Acid Treatment, *Applied Clay Science*", **9**, pp 11-29.
- İrkeç, A.T., Gençoğlu, H. (1996), *Lületaşı, Tabakalı Sepiyolit*, Attapulgit, No: 2421, DPT yayını, Ankara.
- Jones, B.F., Galan, E. (1988), *Sepiolite and Polygorskite*, Mineralogical Soc.**19**, 375.
- Kabakçı E. (2001), *Sepiyolit Kilinin Adsorpsiyon Özelliğinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Müh. ABD, Ankara.
- Kara M., 1999, *Toksik Ağır Metal İyonlarının Sepiyolit Üzerine Adsorpsiyon Mekanizması*, Doktora Tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

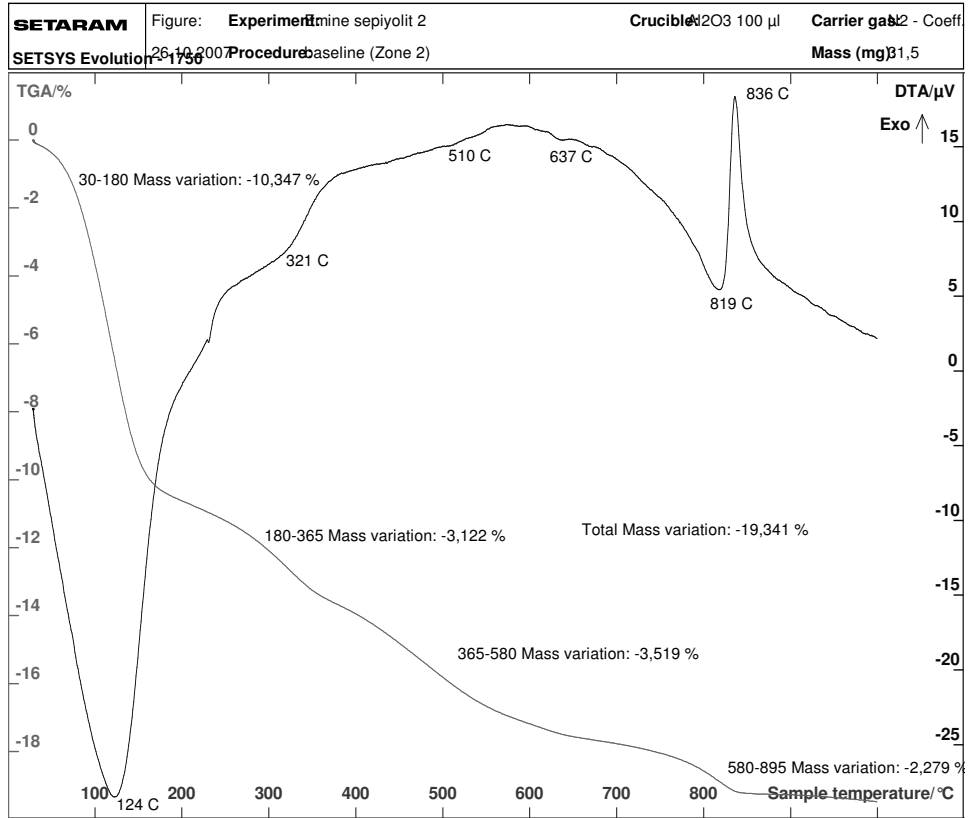
- Kara, M., Günay, E., Baykara, T. (1996), “*Sepiyolitın Seramik Malzeme Olarak Karakterizasyonu ve Sinterleme davranışı*”, HI. Uluslararası Seramik Kongresi, **1**, 70-75.
- Loughbrough, R., (1993), “*Minerals for Animal Feed in a Stable Market, Industrial Minerals*”, pp 19-33.
- Madencilik Özel İhtisas Komisyonu (1996), Endüstriyel Ham Maddeler Alt komisyonu. Diğer Endüstri mineralleri çalışma grubu raporu. Cilt 1-5.
- Nagy, B., Bradley, F.W. (1955) ,“*The structural schema of sepiolite*”, Am. Mineral, **40**,885.
- Orhun,Ö.(1997), *Zeolitlerde İyon Değişimi*, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Eskişehir.
- Özdemir, Y. (2005), *Katyonik Boyar Maddelerin Sepiyolit Yüzeyinde Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Kinetiği*, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya ABD, Balıkesir.
- Perisinger, A., (1959), *X-Ray Study of the Structure of Sepiolite, Clay and Clay Minerals*, **6**, pp 61-67.
- Sabah, E., Çelik, M.S. (1998), *Sepiyolit Oluşumu, Özellikleri, Kullanım Alanları*, İnci Ofset, Afyon.
- Sarız K., ve Nuhoğlu İ. (1992), *Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, No. 636, 338-343
- Sarıkaya, Y. (1997), *Fizikokimya* ,Gazi Kitabevi, Ankara.
- Serratos, J. (1978), “*Surface properties of vibrous clay minerals (palygorskite and sepiolite)*”, Proc. 1979 Int. Clay Conf., Oxford., Elsevier, 99-109.
- Tekin, G. (2004), *Perlit ve Sepiyolitın Modifikasyonu ve Modifiye Edilmiş Örneklerin Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Vicente-Rodriguez, M.A., Lopez Gonzales, J.D., and Banares Munoz, M.A. (1994)., *Clay Minerals*..
- Yeniyol, M. (1992), *Yenidoğan (Sivrihisar) Sepiyolit Yatağının Jeolojisi, Mineralojisi ve Oluşumu*, MTA Dergisi, **114**, 71-84.

- Yörükoğulları E. (1997), *Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları*,
Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Eskişehir
- Yüce, A.E., (1999), *Sepiolit Envanteri*, Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı,
İstanbul

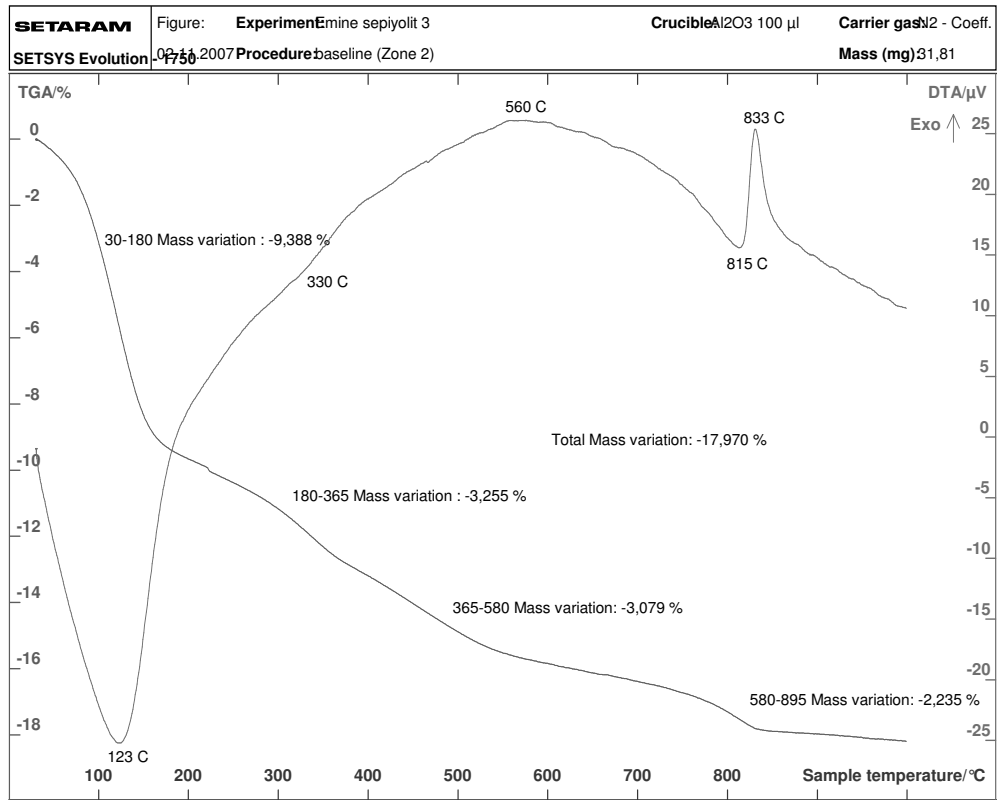
Ek-1 Doğal Sepiyolitin DTA-TGA Analizleri



Ek-2 0,5 M HCl ile Aktive Edilmiş Sepiyolitin DTA-TGA Analizi



Ek-3 1 M HCl ile Aktive Edilmiş Sepiyolitın DTA-TGA Analizi



Ek-4 Doğal sepiyolitın elektrolit çözeltilerde farklı konsantrasyona göre zeta potansiyeli değişimi

NaCl Konsantrasyonu (mol/L)	Zeta potansiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilité {(µm/s)/(V/cm)}
1x10 ⁻⁴	-21	8,70	0,060	-1,65
5x10 ⁻⁴	-16,3	8,76	0,101	-1,28
1x10 ⁻³	-23,1	8,84	0,169	-1,81
5x10 ⁻³	-23,2	8,94	0,995	-1,82
1x10 ⁻²	-24,0	8,91	1,820	-1,99

KCl Konsantrasyonu (mol/L)	Zeta potansiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilité {(µm/s)/(V/cm)}
1x10 ⁻⁴	-18,5	8,28	0,104	-1,45
5x10 ⁻⁴	-23,5	8,54	0,142	-1,85
1x10 ⁻³	-19,3	8,60	0,238	-1,51
5x10 ⁻³	-25,2	8,67	0,940	-1,97
1x10 ⁻²	-10,9	8,70	2,480	-0,85

LiCl Konsantrasyonu (mol/L)	Zeta potansiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilité {(µm/s)/(V/cm)}
1x10 ⁻⁴	-16,4	8,10	0,073	-1,28
5x10 ⁻⁴	-20,7	7,78	0,0935	-1,61
1x10 ⁻³	-22,1	7,66	0,204	-1,73
5x10 ⁻³	-25,3	7,58	0,591	-1,98
1x10 ⁻²	-23,7	7,51	1,570	-1,86

BaCl₂ Konsantrasyonu (mol/L)	Zeta potansiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilité {(µm/s)/(V/cm)}
1x10 ⁻⁴	-17,4	8,14	0,071	-1,370
5x10 ⁻⁴	-11,0	8,34	0,190	-0,862
1x10 ⁻³	-11,0	8,37	0,301	-0,860
5x10 ⁻³	-5,57	8,45	1,930	-0,432
1x10 ⁻²	-4,80	8,30	3,790	-0,340

CaCl₂ Konsantrasyonu (mol/L)	Zeta potensiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilité {(µm/s)/(V/cm)}
1x10 ⁻⁴	-16,2	8,30	0,080	-1,270
5x10 ⁻⁴	-14,2	8,09	0,197	-1,100
1x10 ⁻³	-10,2	7,79	0,406	-0,804
5x10 ⁻³	-3,4	7,81	2,280	-0,254
1x10 ⁻²	-1,69	7,73	4,550	-0,133

MgCl₂ Konsantrasyonu (mol/L)	Zeta potensiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilité {(µm/s)/(V/cm)}
1x10 ⁻⁴	-16,0	8,87	0,080	-1,250
5x10 ⁻⁴	-10,4	8,08	0,197	-0,810
1x10 ⁻³	-14,4	8,05	0,406	-1,110
5x10 ⁻³	-3,98	7,97	2,280	-0,312
1x10 ⁻²	-2,84	6,06	4,550	-0,223

NaNO₃ Konsantrasyonu (mol/L)	Zeta potensiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilité {(µm/s)/(V/cm)}
1x10 ⁻⁴	-18,6	8,29	0,089	-1,470
5x10 ⁻⁴	-22,3	8,30	0,124	-1,710
1x10 ⁻³	-20,7	8,34	0,582	-1,620
5x10 ⁻³	-19,5	8,51	1,190	-0,570
1x10 ⁻²	-16,4	8,57	2,210	-0,288

Ca(NO₃)₂ Konsantrasyonu (mol/L)	Zeta potensiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilité {(µm/s)/(V/cm)}
1x10 ⁻⁴	-18,7	8,39	0,078	-1,470
5x10 ⁻⁴	-13,6	8,17	0,194	-1,070
1x10 ⁻³	-10,9	8,06	0,337	-0,850
5x10 ⁻³	-3,02	7,73	2,370	-0,237
1x10 ⁻²	-1,32	7,67	4,080	-0,103

Na₂CO₃ Konsantrasyonu (mol/L)	Zeta potansiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilité {(µm/s)/(V/cm)}
1x10 ⁻⁴	-27,0	9,29	0,089	-2,120
5x10 ⁻⁴	-33,6	10,01	0,124	-2,640
1x10 ⁻³	-41,8	10,48	0,582	-3,250
5x10 ⁻³	-43,8	10,9	1,190	-3,380
1x10 ⁻²	-50,7	11,07	2,210	-4,020

Li₂CO₃ Konsantrasyonu (mol/L)	Zeta potansiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilité {(µm/s)/(V/cm)}
1x10 ⁻⁴	-17,1	8,61	0,051	-1,380
5x10 ⁻⁴	-20,0	8,68	0,042	-1,570
1x10 ⁻³	-21,2	8,55	0,056	-1,660
5x10 ⁻³	-39,7	9,85	0,185	-3,110
1x10 ⁻²	-42,2	10,15	0,378	-3,390

Al(NO₃)₂ Konsantrasyonu (mol/L)	Zeta potansiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilité {(µm/s)/(V/cm)}
1x10 ⁻⁴	10,39	7,67	0,203	0,813
5x10 ⁻⁴	15,1	6,7	0,204	1,180
1x10 ⁻³	43,2	4,78	0,404	3,390
5x10 ⁻³	32,7	4,24	2,610	2,560
1x10 ⁻²	26,1	4,08	7,020	2,440

FeCl₃ Konsantrasyonu (mol/L)	Zeta potansiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilité {(µm/s)/(V/cm)}
1x10 ⁻⁴	-13,5	7,83	0,078	-1,055
5x10 ⁻⁴	-7,29	7,52	0,194	-1,576
1x10 ⁻³	21,2	3,32	0,337	1,700
5x10 ⁻³	44,4	2,44	2,370	3,480
1x10 ⁻²	32,5	2,33	4,080	2,550

Ek-5 0,5 M HCl ile aktive edilmiş sepiyolitın elektrolit çözeltilerde farklı konsantrasyona göre zeta potansiyeli değişimi

NaCl Konsantrasyonu (mol/L)	Zeta potansiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilite {(µm/s)/(V/cm)}
1×10^{-4}	-15,95	8,01	0,060	-1,65
5×10^{-4}	-22,6	7,93	0,101	-1,28
1×10^{-3}	-22,55	7,95	0,169	-1,81
5×10^{-3}	-19,85	7,98	0,996	-1,82
1×10^{-2}	-25,6	7,92	1,820	-1,99

KCl Konsantrasyonu (mol/L)	Zeta potansiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilite {(µm/s)/(V/cm)}
1×10^{-4}	-18,5	8,28	0,104	-1,45
5×10^{-4}	-23,5	8,54	0,142	-1,85
1×10^{-3}	-19,3	8,60	0,238	-1,51
5×10^{-3}	-25,2	8,67	0,940	-1,97
1×10^{-2}	-10,9	8,70	2,48	-0,850

LiCl Konsantrasyonu (mol/L)	Zeta potansiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilite {(µm/s)/(V/cm)}
1×10^{-4}	-16,4	8,10	0,0725	-1,28
5×10^{-4}	-20,7	7,78	0,0935	-1,61
1×10^{-3}	-22,1	7,66	0,204	-1,73
5×10^{-3}	-25,3	7,58	0,591	-1,98
1×10^{-2}	-23,7	7,51	1,57	-1,86

BaCl₂ Konsantrasyonu (mol/L)	Zeta potansiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilite {(µm/s)/(V/cm)}
1×10^{-4}	-17,4	8,14	0,0713	-1,37
5×10^{-4}	-11,0	8,34	0,190	-0,862
1×10^{-3}	-11,0	8,37	0,301	-0,860
5×10^{-3}	-5,57	8,45	1,93	-0,432
1×10^{-2}	-4,80	8,30	3,79	-0,340

CaCl₂ Konsantrasyonu (mol/L)	Zeta potansiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilité {(µm/s)/(V/cm)}
1x10 ⁻⁴	-16,2	8,30	0,080	-1,27
5x10 ⁻⁴	-14,2	8,09	0,197	-1,10
1x10 ⁻³	-10,2	7,79	0,406	-0,804
5x10 ⁻³	-3,4	7,81	2,28	-0,254
1x10 ⁻²	-1,69	7,73	4,55	-0,133

MgCl₂ Konsantrasyonu (mol/L)	Zeta potansiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilité {(µm/s)/(V/cm)}
1x10 ⁻⁴	-16,0	8,87	0,080	-1,25
5x10 ⁻⁴	-10,4	8,08	0,197	-0,810
1x10 ⁻³	-14,4	8,05	0,406	-1,11
5x10 ⁻³	-3,98	7,97	2,28	-0,312
1x10 ⁻²	-2,84	6,06	4,55	-0,223

NaNO₃ Konsantrasyonu (mol/L)	Zeta potansiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilité {(µm/s)/(V/cm)}
1x10 ⁻⁴	-18,6	8,29	0,088	-1,47
5x10 ⁻⁴	-22,3	8,30	0,124	-1,71
1x10 ⁻³	-20,7	8,34	0,582	-1,62
5x10 ⁻³	-19,5	8,51	1,19	-0,57
1x10 ⁻²	-16,4	8,57	2,21	-0,2875

Ca(NO₃)₂ Konsantrasyonu (mol/L)	Zeta potansiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilité {(µm/s)/(V/cm)}
1x10 ⁻⁴	-18,7	8,39	0,078	-1,47
5x10 ⁻⁴	-13,6	8,17	0,194	-1,07
1x10 ⁻³	-10,9	8,06	0,337	-0,850
5x10 ⁻³	-3,02	7,73	2,37	-0,237
1x10 ⁻²	-1,32	7,67	4,08	-0,1031

Na₂CO₃ Konsantrasyonu (mol/L)	Zeta potansiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilité {(µm/s)/(V/cm)}
1x10 ⁻⁴	-27,0	9,29	0,089	-2,12
5x10 ⁻⁴	-33,6	10,01	0,124	-2,64
1x10 ⁻³	-41,8	10,48	0,582	-3,25
5x10 ⁻³	-43,8	10,9	1,19	-3,38
1x10 ⁻²	-50,7	11,07	2,21	-4,02

Li₂CO₃ Konsantrasyonu (mol/L)	Zeta potensiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilité {(µm/s)/(V/cm)}
1x10 ⁻⁴	-17,1	8,61	0,05	-1,38
5x10 ⁻⁴	-20,0	8,68	0,04	-1,57
1x10 ⁻³	-21,2	8,55	0,05	-1,66
5x10 ⁻³	-39,7	9,85	0,19	-3,11
1x10 ⁻²	-42,2	10,15	0,378	-3,39

Al(NO₃)₂ Konsantrasyonu (mol/L)	Zeta potensiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilité {(µm/s)/(V/cm)}
1x10 ⁻⁴	10,4	7,67	0,20	0,82
5x10 ⁻⁴	15,1	6,7	0,20	1,18
1x10 ⁻³	43,2	4,78	0,40	3,39
5x10 ⁻³	32,7	4,24	2,61	2,56
1x10 ⁻²	26,1	4,08	7,02	2,44

FeCl₃ Konsantrasyonu (mol/L)	Zeta potensiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilité {(µm/s)/(V/cm)}
1x10 ⁻⁴	-13,5	7,83	0,08	-1,06
5x10 ⁻⁴	-7,3	7,52	0,2	-1,58
1x10 ⁻³	21,2	3,32	0,34	1,70
5x10 ⁻³	44,4	2,44	2,37	3,48
1x10 ⁻²	32,5	2,33	4,08	2,55

Ek-6 1 M HCl ile Aktive Edilmiş Sepiyolitin Farklı Değerlikli Konsantrasyonlarda Ölçülen Zeta Potansiyeli Değerleri

NaCl Konsantrasyonu (mol/L)	Zeta potansiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilite $\{(\mu\text{m/s})/(\text{V/cm})\}$
1×10^{-4}	-17,5	7,40	0,04	-1,38
5×10^{-4}	-30,2	7,22	0,08	-2,37
1×10^{-3}	-31,3	6,77	0,14	-2,44
5×10^{-3}	-29,9	6,63	1,01	-2,35
1×10^{-2}	-29,8	6,52	1,01	-2,34

KCl Konsantrasyonu (mol/L)	Zeta potansiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilite $\{(\mu\text{m/s})/(\text{V/cm})\}$
1×10^{-4}	-20,2	7,49	0,04	-1,59
5×10^{-4}	-23,9	7,05	0,08	-1,87
1×10^{-3}	-27,0	6,90	0,15	-2,12
5×10^{-3}	-27,5	6,62	0,78	-2,16
1×10^{-2}	-27,3	6,77	1,31	-2,14

LiCl Konsantrasyonu (mol/L)	Zeta potansiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilite $\{(\mu\text{m/s})/(\text{V/cm})\}$
1×10^{-4}	-26,4	6,80	0,034	-2,06
5×10^{-4}	-23,8	6,65	0,054	-2,65
1×10^{-3}	-23,6	8,87	0,144	-1,85
5×10^{-3}	-33,1	7,30	0,642	-2,52
1×10^{-2}	-31,3	8,80	1,33	-2,46

BaCl₂ Konsantrasyonu (mol/L)	Zeta potansiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilite $\{(\mu\text{m/s})/(\text{V/cm})\}$
1×10^{-4}	-19,2	6,39	0,05	-1,50
5×10^{-4}	-18,9	6,25	0,15	-1,48
1×10^{-3}	-12,2	6,77	0,27	-0,96
5×10^{-3}	-7,85	6,42	1,84	-0,62
1×10^{-2}	-6,27	6,53	3,44	-0,54

CaCl₂ Konsantrasyonu (mol/L)	Zeta potansiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilité {(µm/s)/(V/cm)}
1x10 ⁻⁴	-16,5	6,90	0,05	-1,23
5x10 ⁻⁴	-15,7	6,64	0,15	-1,2
1x10 ⁻³	-17,8	6,57	0,31	-1,4
5x10 ⁻³	-10,9	6,42	2,06	-0,85
1x10 ⁻²	-7,3	6,34	3,8	-0,57

MgCl₂ Konsantrasyonu (mol/L)	Zeta potansiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilité {(µm/s)/(V/cm)}
1x10 ⁻⁴	-19,2	7,24	0,05	-1,50
5x10 ⁻⁴	-18,7	7,06	0,15	-1,47
1x10 ⁻³	-13,2	6,81	0,28	-1,04
5x10 ⁻³	-14,6	6,64	1,17	-1,15
1x10 ⁻²	-2,48	6,51	4,57	-0,2

NaNO₃ Konsantrasyonu (mol/L)	Zeta potansiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilité {(µm/s)/(V/cm)}
1x10 ⁻⁴	-28,6	7,21	0,04	-2,25
5x10 ⁻⁴	-28,2	7,19	0,09	-2,20
1x10 ⁻³	-29,8	7,07	0,18	-2,34
5x10 ⁻³	-30,5	6,88	1,05	-2,4
1x10 ⁻²	-31,9	6,63	1,92	-2,5

Ca(NO₃)₂ Konsantrasyonu (mol/L)	Zeta potansiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilité {(µm/s)/(V/cm)}
1x10 ⁻⁴	-17,7	6,13	0,05	-1,39
5x10 ⁻⁴	-18,65	6,20	0,13	-1,465
1x10 ⁻³	-13,6	6,30	0,4	-1,065
5x10 ⁻³	-10,7	6,51	1,65	-0,837
1x10 ⁻²	-8,27	6,60	3,64	-0,6485

Na₂CO₃ Konsantrasyonu (mol/L)	Zeta potansiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilité {(µm/s)/(V/cm)}
1x10 ⁻⁴	-25,85	7,21	0,034	-2,03
5x10 ⁻⁴	-31,3	7,19	0,09	-2,45
1x10 ⁻³	-32,3	7,07	0,136	-2,53
5x10 ⁻³	-28,55	6,88	0,895	-2,24
1x10 ⁻²	-30,8	6,83	1,69	-2,42

Li₂CO₃ Konsantrasyonu (mol/L)	Zeta potensiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilité {(µm/s)/(V/cm)}
1x10 ⁻⁴	-21,7	7,30	0,025	-1,7
5x10 ⁻⁴	-26,3	7,53	0,025	-2,06
1x10 ⁻³	-29,6	7,71	0,041	-2,35
5x10 ⁻³	-41,6	9,21	0,133	-3,26
1x10 ⁻²	-43,4	9,93	0,287	-3,40

Al(NO₃)₂ Konsantrasyonu (mol/L)	Zeta potensiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilité {(µm/s)/(V/cm)}
1x10 ⁻⁴	-5,045	4,35	0,073	-0,4
5x10 ⁻⁴	5,255	4,04	0,234	0,42
1x10 ⁻³	7,195	4,01	0,453	0,56
5x10 ⁻³	10,43	3,80	2,995	0,82
1x10 ⁻²	10,45	3,68	5,445	0,81

FeCl₃ Konsantrasyonu (mol/L)	Zeta potensiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilité {(µm/s)/(V/cm)}
1x10 ⁻⁴	1,635	3,97	0,16	0,13
5x10 ⁻⁴	24,25	3,39	1,06	1,90
1x10 ⁻³	23,25	3,15	0,98	1,83
5x10 ⁻³	24,65	2,62	4,36	1,94
1x10 ⁻²	19,5	2,36	7,14	1,53

Ek-7 Doğal ve Asit Aktive Edilmiş Sepiyolitin CuCl_2 Çözeltileri İçinde Farklı Konsantrasyonlarda Ölçülen Zeta Potansiyeli Değerleri

CuCl_2 (doğal) Konsantrasyonu (mol/L)	Zeta potansiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilité {($\mu\text{m/s}$)/(V/cm)}
1×10^{-4}	-10,7	5,93	0,08	-0,843
5×10^{-4}	-5,57	5,87	0,152	-0,436
1×10^{-3}	-1,19	5,72	0,228	-0,093
5×10^{-3}	2,41	5,62	1,23	0,189
1×10^{-2}	3,19	5,25	1,81	0,250

CuCl_2 (0,5M) Konsantrasyonu (mol/L)	Zeta potansiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilité {($\mu\text{m/s}$)/(V/cm)}
1×10^{-4}	-23,4	6,47	0,07	-1,84
5×10^{-4}	-16,8	5,80	0,15	-1,32
1×10^{-3}	-4,63	5,74	0,26	-0,36
5×10^{-3}	-0,21	5,41	1,12	-0,02
1×10^{-2}	1,41	5,27	2,03	0,11

CuCl_2 (1 M) Konsantrasyonu (mol/L)	Zeta potansiyeli (mV)	pH	İletkenlik (mS/cm)	Elektroforetik Mobilité {($\mu\text{m/s}$)/(V/cm)}
1×10^{-4}	-16,9	7,22	0,0463	-1,32
5×10^{-4}	-12,2	6,84	0,142	-0,957
1×10^{-3}	-7,68	6,64	0,280	-0,602
5×10^{-3}	0,76	5,78	1,95	0,059
1×10^{-2}	1,3	5,34	3,04	0,102