

# Değişik Karakterli Organik Maddelerin Organo-Modifiye Killer Üzerinde Adsorplanması

Ümit ÇAKIR

Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi

Kimya Bölümü Diyarbakır-TÜRKİYE

Zeki TEZ

Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi

Kimya Bölümü Diyarbakır-TÜRKİYE

Geliş Tarihi 8.7.1991

Değişik kil-organik kompleksleri Reşadiye bentoniti üzerinde aril ve alkylamonyum katyonlarının yer değişimini ile sentezlenmiştir. Daha sonra bunların büyük moleküllü metilen mavisi ve malahit yeşili gibi katyonik, eosin-Y gibi anyonik ve değişen hidrofobluklara sahip fenol ve klorofenollere karşı gösterdikleri adsorpsiyon yetenekleri incelenmiştir. Uzun zincirli alkil grupları içeren kil kompleksleri çok hidrofobik olup büyük moleküllü iyonik boyar maddeleri apolar kısmın büyüğünden dolayı, fenoller ise klor sayısının artması ile (fenol < klorofenol < diklorofenol < triklorofenol) artan kısmi hidrofobluklarından dolayı sulu çözeltiden adsorplamaktadır. Böylece kil-organik kompleksleri üzerinde bu değişik karakterli organik maddelerin adsorpsiyon miktarının, adsorplayıcı- adsorplanan sisteminin bağılı hidrofobluklarına bağlı olduğu bulunmuştur.

## The Adsorption of Different Characteristic Organic Compounds on to Organo - Modified Clays

Several clay-organic complexes were synthesized by placing aryl and alkylammonium cations on to bentonite taken as samples from Reşadiye. Then, the adsorption abilities of these complexes against large cationic organic compounds such as methylene blue and malahite green, large anionic organic compounds such as eosin-Y, phenol and chlorophenols having various hydrophobicities were investigated. The clay complexes containing long-chain alkyl groups are very hydrophobic. They adsorb large ionic dye molecules because of their large apolar sites and phenols from aqueous solution due to their hydrophobicities, which increase with chlorine addition (phenol < chlorophenol < dichlorophenol < trichlorophenol). Thus, the degree of adsorption of organic compounds with different characteristics on to clay-organic complexes were found to be depended on the relative hydrophobicities of adsorbent-adsorbate system.

## Giriş

Adsorplanan organik maddeler yoluyla kil özelliklerinin değiştirilmesi İ.O.7000 yıllarında insanın killeri ilk kullanmalarından beri biliniyordu. Eski Çinliler tarafından iyi porselen yapım sanatında üre ve benzeri uygun bileşiklerle "araya girme kompleksleri" veren kaolinitten yararlanılmaktaydı. Kaolin terimi "yüksek

bayır” anlamında Çince “kao-ling” den gelmedir. Bu bayırдан çıkarılan kil malzeme büyük çukurlarda insan sidiğiyle karıştırılmış uzun süre bekletilmiştir. Bu süreç [araya girme (“intercalation”)] yavaş bir süreç olduğu için kaolint kristallerinin tabakaları arasında ürenin girmesini sağlamıştır. Modifiye edilmiş kaolin Ortaçağ'da bir sanat harikası olan yumurta kabuğu inceliğindeki porselenlerin yapılmasına olanak sağlamıştır. Kil-organik kompleksleri böylece insanlık tarihinde bir uygurlaşma basamağı oluşturmuştur.

Kil-organik reaksiyonları kimyası ise kil mineralleri grubunun yapılarının aydınlatılması ve kristalliliğinin genel kabulünü takiben 1940 larda ortaya çıkmıştır. Geç başlamasına rağmen organik bileşikler ile killerin etkileşmesine ait mekanizmaların anlaşılması hızlı gelişmeler olmuştur<sup>1</sup>.

Basit organik bileşiklerle killerin tabakalararası kompleksleri iki türlüdür. Bu komplekslerde adsorplanan türler katyon halinde veya iyonik olmayan polar bileşikler halinde mevcutturlar.

Uygun koşullarda hemen hemen organik katyonların büyük bir çoğunluğu montmorillonitte ve vermiculit tipi minerallerde değişme yerlerindeki tabakalararası inorganik kotyonlar ile yer değiştirebilirler.

Değişme reaksiyonu genel olarak stokiyometriktir. Burada organik katyonlar kil minerali üzerindeki değişme yerlerini işgal ederler. Adsorplanacak organik bileşikler ise kil-organik kompleksi yüzeyinde organik-organik kompleksi biçiminde van der Waals etkileşmesi ve hidrojen bağlanması ile etkileşebilirler.

Modifiye etme işlemiadsorpsiyon, kılın katyon değişimi kapasitesine (KDK) yakın veya eşit bir maksimuma ulaşma eğilimindedir.  $C_8$  den büyük organik adsorplananın adsorpsiyonu, kılın KDK değerinin üzerinde gerçekleşmektedir<sup>2</sup>.

Montmorillonit için kildeki organik iyon ilgisi molekül ağırlığı ile doğrusal olarak artar, yani daha büyük katyon daha kuvvetli adsorplanır. Bu durum, molekül ağırlığı arttıkça, adsorpsiyon enerjisine van der Waals kuvvetlerinin artan katkısıyla açıklanabilir<sup>3</sup>.

Tabakalararası modifiye montmorillonitlerin veya montmorillonit ağırlıklı bir mineral olan bentonitlerin pratik uygulamaları sayılmayacak kadar çoktur. Organik aktif bentonitler iyi bir dağılma özelliğine sahip olup boyalar, mürekkepler, yağlar, farmasötik merhemler ve benzeri preparatların hazırlanmasında kullanılırlar.

## Denel Bölüm

Bu çalışmada MTA (Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü)'dan sağlanan Reşadiye (Tokat) bentoniti kullanılmıştır. Kili safsızlıklardan arındırmak için %1 lik (damıtık su-kıl) süsyansiyonu hazırlanarak 24 saat süre ile oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra 5 dakika dinlendirilmeye bırakılmış ve bunun ardından dekantasyon işlemi ile süspansiyonun orta kısmı, bir başka kaba aktarılmıştır. Böylece kıl, dibe çöken safsızlıklardan ayrılarak homojen bir fraksiyon halinde elde edilmiştir.

Na-kili hazırlamak için süzülen %1 lik kıl süspansiyonu 1 L lik bir kap içerisinde 1N NaCl ile 48 saat süre ile yine magnetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmıştır. Bu işlemden sonra elde edilen Na-kili su trompu yardımı ile beyaz band süzgeç kağıdından ( $\Phi = 12,5$  cm Toyo 6) süzülerek  $Cl^-$  iyonu içermeyene kadar saf su ile yıkanmıştır ( $Cl^-$  kontrolü  $AgNO_3$  çözeltisi ile yapılmıştır).

$Cl^-$  iyonları giderilen pasta halindeki örnekler dondurarak kurutma (“freeze drying”) işlemi ile kurutulmak üzere 250 mL lik yuvarlak dipli cam balonlara alınarak derin dondurucuda (deep-freeze)  $-20^\circ C$  da dondurulmuştur.

Dondurarak kurutma işlemi ile kurutulan kıl nümuneleri 100 mesh boyutuna öğütülüp  $150^\circ C$  da bir hava kurutmalı etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur.

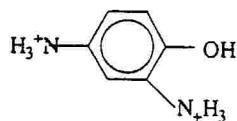
Hazırlanan bu kılın katyon değişim kapasitesi (KDK) amonyum asetat yöntemi kullanılarak 89,2

meg/100 g kil olarak saptanmıştır. Aktiflenmiş kil nüümunesi, KDK nin 5 meg fazlası organik amin tuzu ile muamele edilmiştir<sup>4</sup>. Bu işlemde tuz çözeltisi ile kil karışımı 500 mL lik bir beherde 48 saat magnetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmıştır. Daha sonra beyaz band süzgeç kağıdından süzülen kil pastası organik amin tuzunun içeridiği  $Cl^-$  iyonu negatif test verinceye kadar saf su ile yıkanmıştır. Organik madde fazlası 10 mL metanol ile yıkayarak uzaklaştırılmıştır. Kurutma işlemleri için Na-kilindeki kurutma yöntemi uygulanmış, ancak 100 mesh boyutunda öğütülmüş nüümeler etüvde 60°C da 24 saat bekletilmiştir.

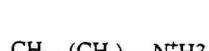
Kullanılan organik amin tuzu miktarı aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır olup 2,4-diaminofenol 2HCl (DAF), dodesilamino HCl (DDA) ve N,N-dioktiletilen diamino 2HCl (DOEDA) için sırasıyla 1,8570; 4,1730 ve 2,7360 g/20g kil olarak bulunmuştur.

$$\left\{ \begin{array}{l} 100 \text{ g kil başına} \\ \text{kullanılacak or-} \\ \text{ganik amin tuzu} \\ \text{miktarı (g)} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ meg organik } x (KDK+5) \\ \text{katyon} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{organik amin tuzunun} \\ \frac{\text{formül ağırlığı}}{\text{organik katyonun}} \\ \text{formül ağırlığı} \end{array} \right\}$$

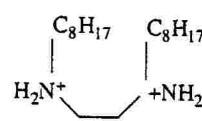
Modifiye ettirici organik katyonlar:



2,4 - Diaminofenol  
(DAF)

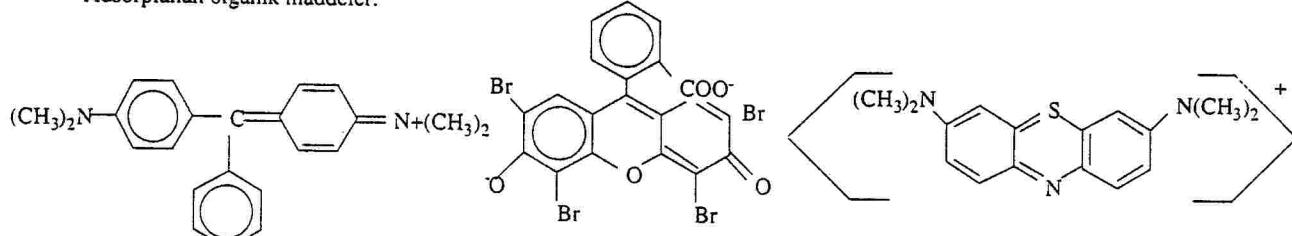


Dodesilamonyum  
(DDA)



N,N - Dioktiletilen diamonyum  
(DOEDA)

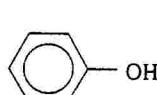
Adsorplanan organik maddeler:



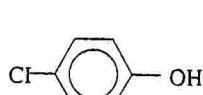
Malahit yesili

Eosin-Y

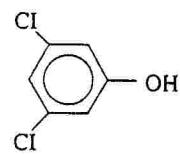
Meten mavisi



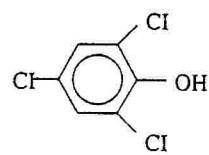
Fenol



4-Klorofenol



3,5-Diklorofenol



2,4,6-Triklorofenol

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan boyar maddeler ve fenoller Fluka firmasından sağlanan ticari ürünlerdir. Öncelikle adsorplanacak organik maddelerin stok çözeltileri hazırlanıp bunlardan bir dizi çözeltiler hazırlanmış ve yine bunların belirli dalga boylarında spektrofotometrede absorbansları belirlenerek kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir. Burada kullanılan maddelerin absorpsiyon bandları sırasıyla şöyledir: Metilen mavisi için 662 nm; malahit yeşili için 617 nm; eosin-Y için 516 nm; fenol için 269 nm; 4-klorofenol için 309 nm; 3,5-diklorofenol için 277 nm; 2,4,6-triklorofenol için 293 nm dir.

Daha sonra stok çözeltiden uygun miktarlarda alınıp seyreltmelerle elde edilen 100 mL lik çözeltiler, dondurarak kurutulmuş 1 g organo-modifiye kil ile 24 saat süre ile 25°C sıcaklıkta bir çalkalayıcı su banyosunda çalkalanmıştır. Adsorpsiyon dengesine erişen çözeltilerden 10 ar mL alınıp santrifüjlenmiştir.

Denge derişimleri spektrofotometrik olarak boyar maddeler "BOSH & LOMB SPECTRONIC 20", fenoller "SHIMADZU UV-VISIBLE RECORDING SPECTROPHOTOMETER UV-160" da belirlenmiştir.

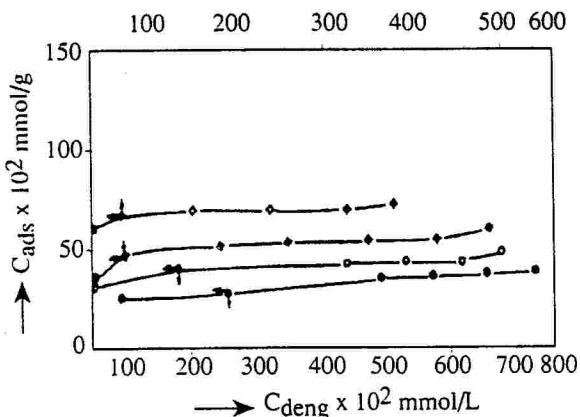
## Sonuçlar ve Tartışma

Na-montmorillonit ve organo-modifiye kil kompleksleri üzerinde  $25^{\circ}\text{C}$  da sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyon izotermleri Şekil 1 de, malahit yeşili adsorpsiyon izotermleri Şekil 2 de, eosin-Y adsorpsiyon izotermleri Şekil 3 de ve fenol ve klorlu türevlerinin adsorpsiyon izotermleri ise Şekil 4 de yer almaktadır.

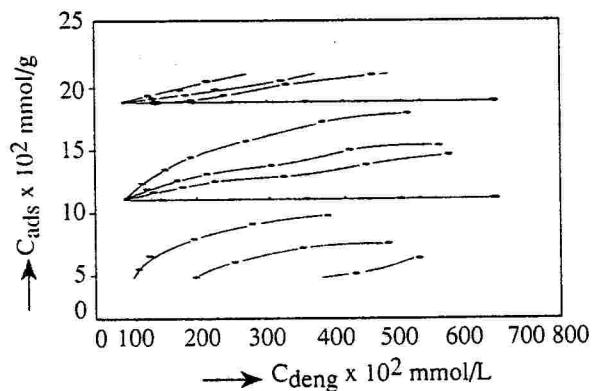
Organik katyonlar ile kil yüzeyinde bulunan inorganik katyonların yer değiştirmesi, mineralin sorpsiyon özelliklerinin değişmesine sebep olmaktadır. Değişim derecesi, organik katyonların miktarına ve kimyasal doğasına bağlıdır.

Kil üzerinde adsorplanmış uzun zincirli alkilamonyum katyonları, yüzeyin doğasını hidrofillikten hidrofobluğa doğru değiştirir.

Boyar maddelerin adsorpsiyon izotermleri incelendiğinde adsorplayıcı- adsorplanan arasındaki ilginin apolarlıkla doğrudan ilişkili olduğu görülür. Katyonik boyar maddeler (melen mavisi ve malahit yeşili) polar yüzeye sahip organik modifikasyona uğramamış Na-kili tarafından iyi adsorplanmaktadır, apolar yüzeye sahip organo-modifiye killer tarafından iyi adsorplanmamaktadır. Bunun nedeni, muhtemelen negatif yüklü yüzeye sahip Na-kili yüzeyinde katyonik boyarmaddelerin bir kimyasal reaksiyon vericesine kuvvetle adsorplanması, modifiye kil yüzeyleri tarafından ise yalnızca zayıf van der Waals kuvvetleriyle tutulmasıdır (Şekil 1 ve 2).

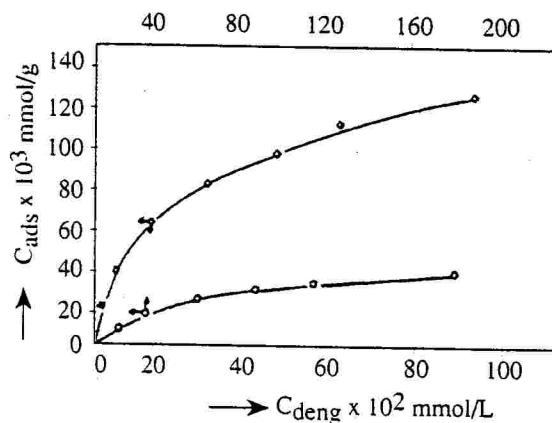


Şekil 1. Na - montmorillonit ( $\diamond$ ), DAF- montmorillonit ( $\blacklozenge$ ), DDA- montmorillonit ( $\circ$ ) ve DOEDA- montmorillonit ( $\bullet$ ) üzerinde  $25^{\circ}\text{C}$  da sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyon izotermleri.



Şekil 2. Na - montmorillonit ( $\diamond$ ), DAF - montmorillonit ( $\blacklozenge$ ), DDA- montmorillonit ( $\circ$ ) ve DOEDA - montmorillonit ( $\bullet$ ) üzerinde  $25^{\circ}\text{C}$  sulu çözeltiden malahit yeşili adsorpsiyon izotermleri.

Anyonik bir boyarmadde olan esin-Y, organik modifikasyona uğramamış Na-kili tarafından hiç adsorplanmamakta, oysa bazı organo-modifiye killer (DDA ve DOEDA-kili) tarafından iyi adsorplanmaktadır. Bu durum, ham kiliin negatif yüklü yüzeye sahip olması ile anyonik bir organik maddeyi iteceği, dolayısıyla adsorpsiyon yapamayacağı; oysa uzun zincirli organik maddelerle modifiye edilmiş killerin van der Waals etkileşmesiyle büyük apolar gruba sahip anyonik organik boyar maddeyi zayıf da olsa tutacağı, yani adsorlayacağı şeklinde açıklanabilir (Şekil 3).



**Şekil 3.** DDA-montmorillonit (o) ve DOEDA-montmorillonit (◊) üzerinde  $25^\circ$  da sulu çözeltiden eosin-Y adsorpsiyon izotermeleri.

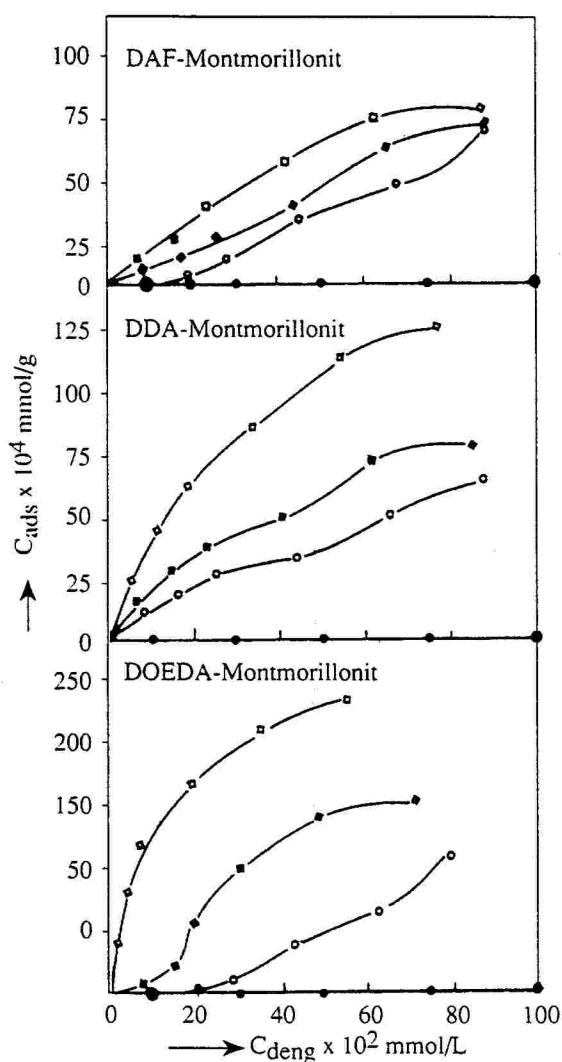
Yine fenol ve klorlanmış türevlerinin bir serisinin (fenol; 4-klorofenol; 3,5-diklorofenol; 2,4,6-triklorofenol) adsorpsiyon izotermeleri, değişen hidrofoblukların çeşitli kil-organik kompleksleri açısından davranışlarını içermektedir (Şekil 4). Buna göre fenol yapısı üzerinde klor sayısının artması ile hidrofobik organo-kil kompleksleri üzerindeki adsorpsiyon büyümüştür. Bu moleküllerin en hidrofiliği olan fenol, organo-kil kompleksleri tarafından hiç adsorplanmamıştır. Bu çerçevede molekülün hidrofiliği Özellikleri azalırken, adsorpsiyon artan hidrofobik etkileşme yoluyla artmıştır.

4-klorofenol izotermi, konveksliği izleyen hafif bir plato ve son bir yükselme ile karakterize edilmiş Tip-V izotermi karakteristiklerini sergilemektedir. Bu tür izotermeler, düşük konsantrasyonlarda adsorpsiyon az olduğu için, zayıf adsorplanan-adsorplayıcı etkileşmesini karakterize etmektedir<sup>5</sup>.

2, 4, 6-Triklorofenol izotermelerinin klasik Tip-I (Langmuir) izotermine benzettiği görülmektedir. Burada adsorplanan-adsorplayıcı etkileşmesi nispeten kuvvetli olup muhtemelen hidrofobik etkileşmeden kaynaklanmaktadır. İzotermeler triklorofenolün, tabakalararası yüzeylere nüfuz etmiş olabileceğini göstermektedir. Bu durum, modifiye kil ile adsorplayıcı-adsorplanan etkileşmesinin, fenol yapısına eklenen klorlar ile arttığını göstermektedir.

Fenol durumunda ise çalışmada kullanılan çözücü su olduğu için, fenol ile su, hidrojen bağları yoluyla çok kuvvetli etkileşerek modifiye kilin hidrofobik yüzeyleri üzerinde hiç adsorplanmamaktadır.

Fenol yapısına her bir klorun eklenmesi bileşigin su ile olan etkileşmesini azaltmakta ve bu yolla modifiye kilin yüzeyleri ile çok daha önem taşıyan hidrofobik etkileşme, adsorpsiyonun artması yönünde daha fazla önemli olmaya başlamaktadır.



Şekil 4. Değişik organik-kil kompleksleri üzerinde  $25^{\circ}\text{C}$  da sulu çözeltiden fenol (●), 4-klorofenol (○), 3,5-diklorofenol (◆) ve 2,4,6- triklorofenol (◇) adsorpsiyon izotermeleri.

#### Kaynaklar

1. D.M.C.Mac Ewan, *Clays and Clay Min*, 9 , 431-443, (1962).
2. C.T.Cowan and D.White, *Trans. Faraday Soc*, 54, 691-697, (1958).
3. B.K.G. Theng, *J.Royal Soc. New Zealand*, 2, 437-457, (1972).
4. T.A.Wolfe., T. Demirel, and E.R.Baumann, *Clays and Clay Min*, 33, 301-311. (1958).
5. M.Mortland, S.Shaobai and S.A.Boyd, *Clays and Clay Min*, 34, 581-585, (1986).