

HDTMA-BENTONİTİNİN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU

Nuray YILDIZ¹, Fatmanur KÖROĞLU², Ayla ÇALIMLI³

ÖZET : Bu çalışmada, Ordu bentonitinden heksadesiltrimetilamonyum bromür (HDTMA-Br), kullanılarak HDTMA organobentoniti (HDTMA-B) sentezlenmiştir. Orijinal bentonit ve sentezlenen organobentonit, toplam organik karbon içeriği, X-ışınları difraktogramı, yüzey alanı ve tanecik boyut dağılımı analizleri ile karakterize edilmiştir. Analiz sonuçlarından orijinal ve organobentonit örneklerinin, toplam organik karbon içeriği, tanecik boyutu, yüzey alanı gibi özellikleri arasında farklılıklar olduğu saptanmıştır.

ANAHTAR KELİMELE: Bentonit, organobentonit, sentez ve karakterizasyon.

SYNTHESIZE AND CHARACTERIZATION OF HDTMA-BENTONITE

ABSTRACT: In the present study, organobentonite(HDTMA-B) was synthesized by using hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA-Br) from bentonite of Ordu city. Synthesized organobentonites were characterized by X-ray diffraction, total organic carbon (TOC), surface properties and particle size analysis. The difference in properties such as organic carbon content, particle size and surface area between original and organobentonite sample was put forward depending on analysis results.

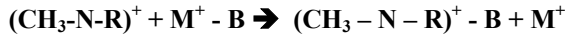
KEYWORDS: Bentonites, organobentonites, synthesise and characterization.

^{1,2,3} Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06100 ANKARA.

I.GİRİŞ

Günümüzde atık su arıtımında fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Zararlı maddeleri uzaklaştırma yöntemlerinden en yaygın olanı, katı adsorplayıcılar üzerine organik bileşiklerin tutunmasıdır [1,2]. Adsorpsiyon prosesinin ekonomik olması kullanılan katının kolay bulunabilirliği ve ucuz olması ile ilgilidir [3,4]. Son yıllara kadar atık su arıtımında aktif karbon önemli bir rol oynamaktaydı. Aktif karbon içerdiği mikro-gözenekler nedeniyle çok geniş yüzey alanına sahiptir; yüzey alanı yaklaşık 200- 1200 m²/g'dır [5]. Bu gözenekli yapının açıklıkları değişik boyutlarda olduğundan her türlü molekül rahatlıkla buralarda tutunabilmektedir. Aktif karbonun yüzey alanının yüksek olmasına karşın maliyetinin yüksek ve rejenerasyonunun güç olması nedeniyle araştırmacılar farklı adsorbentlere (silikajel, uçucu kül, bentonit, vb) yönelmişlerdir [6-14] .

Bentonitlerle yapılan araştırmalarda, doğal bentonitin geniş yüzey alanına sahip olmasına karşın hidrofilik yüzey özeliğinden dolayı atık sulardaki organik kirleticilerin adsorpsiyonunda etkili olmadığı bulunmuştur. Bentonitlerden daha fazla verim alabilmek amacıyla, bentonitlerin organik katyonlarla yüzey özelliklerinin değiştirilmesi gibi etkinleştirme çalışmaları yapılmakta ve organobentonitler sentezlenmektedir. Böylece, doğal bentonitin hidrofilik olan yüzey özeliği organofilik (\approx hidrofobik) özellik kazanmaktadır. Bu işlemde alkil amonyum tuzları kullanılmaktadır (Şekil 1).



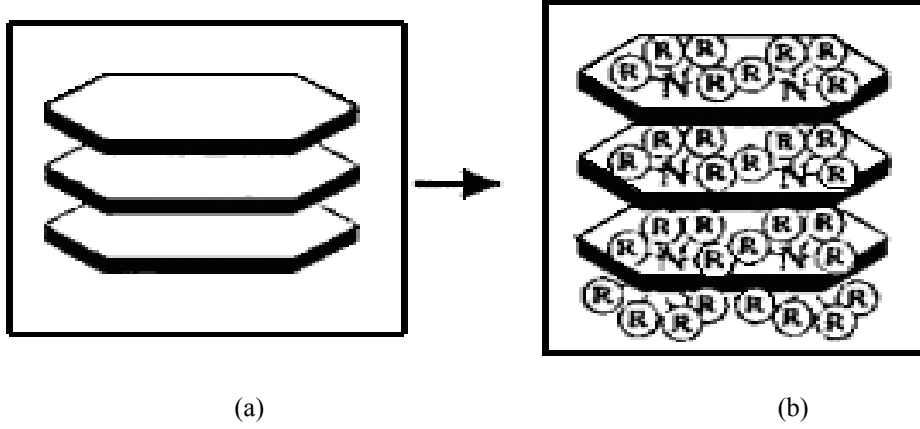
Burada;

B: Bentonit

M⁺ : Değişebilir inorganik katyonlar

R : Alkil grup

Organobentonit oluşumu sırasında organik katyonun bentonit katmanları arasındaki yerleşimi, katyonun boyutuna ve kilin KDK' ne bağlı olarak değişmektedir.



Şekil 1. Alkil amonyum tuzları ile sentezlenmiş organobentonitin yapısı, a) kil yüzeyi b) Alkil amonyum tuzları ile modifiye edilmiş kil yüzeyi [15].

Organobentonit sentezinde kullanılan alkil amonyum tuzlarının üstünlükleri; farklı R grubuna sahip artı yük içermeleri, ucuz olmaları, birçok alkil amonyum katyonunun olması ve bunların kullanımı ile farklı yüzey özellikli organobentonitleri sentezlenmesi şeklinde sıralanabilir. Organobentonitler, organofilik yüzey özeliği kazandığından, su içerisindeki polar ve iyonik olmayan organik kirleticilerin adsorpsiyonunda doğal bentonitlere göre daha etkilidir. [15-27].

Atıksu arıtımında orijinal bentonite göre daha etkili olduğu belirlenen organobentonitlerin sentez ve karakterizasyonları da önemli bir aşamadır.

Bu çalışmada, Ordu bentoniti ve hekzadesiltrimetil amonyum bromür ile sentezlenen organobentonitin karakterizasyonu yapılarak yapısal değişiklikler ortaya konulmuştur.

II. MATERYAL ve YÖNTEM

II.1 Materyal

Hammadde olarak Maden Tetkik ve Araştırma Enstitüsü Kurumun'dan sağlanmış olan ve kimyasal analizi Çizelge 1'de verilen beyaz renkli Ordu (Fatsa) bentoniti (katyon değişim kapasitesi, KDK = 65meq /100g kil), organobentonit sentezinde alkilamonyum tuzu olarak hekzadesiltrimetilamonyum bromür (HDTMA-Br, Fluka) kullanılmıştır. Bentonit örneklerinin katyon değişim kapasiteleri, ANSI/ASTM C837-76 standardına göre yapılmıştır.

Yöntem metilen mavisinin tanecikler üzerine adsorpsiyonuna dayanır. 2 g bentonit örneği 300 ml saf su ile homojen olarak karıştırılmıştır. Süspansiyonun pH 'ı sülfürik asit ile 2,5-3,8 arasında olacak şekilde ayarlanarak üzerine 0,01 N metilen mavisi çözeltisinden 5'er ml eklenmiş ve 1-2 dakika karıştırılmıştır. Karışımdan bir cam çubuk yardımıyla alınan damla filtre kağıdına damlatılmıştır. Başlangıçta filtre kağıdında koyu mavi dairesel bir bölge etrafında dairesel temiz su bölgesi gözlenmiştir. Test bu durumda olumsuzdur. Metilen mavisi ilavesine devam edilip koyu mavi bölge dışında açık mavi iri bölge ve temiz su bölgesi oluşumu gözlenmiştir. Test bu durumda olumludur. Harcanan metilen mavisi miktarına bağlı olarak KDK aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır:

$$\text{KDK} = (E.V / W).100, (\text{meq} / 100 \text{ g kil})$$

Burada:

V : Harcanan metilen mavisi miktarı, ml

E : Metilen mavisi çözeltisinin derişimi(0,01 N), W: kil kütlesi.

Çizelge 1. Orjinal bentonit örneğinin kimyasal analizi.

Örnek	Kızdırma Kaybı (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	Diğerleri
Ordu Bentoniti	15,85	61,15	14,25	0,98	2,21	3,36	0,10	0,77	0,57	0,56

II.2.Yöntem

Tanecik boyutu 75 μ m (200mesh) ve altı olan bentonit örneği ile heksadesiltrimetil amonyum bromür tuzu (HDTMA-Br) kullanılarak organobentonit sentezlenmiştir organobentonitin hazırlanmasında izlenen yöntem aşağıda verilmiştir [6, 18].

1L'lik beherde, bentonit örneğinin katyon değişim kapasitesine (KDK, 65 meq/100g) eşit miktarda HDTMAB saf su içerisinde çözülerek üzerine 30g bentonit eklenmiştir. Karışımlar magnetik karıştırıcıda 500-600 rpm hızda 2-4 saat süre ile karıştırılmıştır. Hazırlanan organobentonitler 5000 rpm hızda 15 dakika süre ile santrifüjlenerek sudan ayrılmış ve kalan sıvı kısım toplam organik karbon cihazında (TOC) analizlenerek alkil amonyum tuzlarının % kaçının bentonite adsorplandığı bulunmuştur. Kalan katı kısım 2 kere saf su ile yıkanarak santrifüjlenmiştir. Organobentonitler etüvde (ya da liyofilizatörde) 50 \pm 5 °C' de kurutulmuş ve porselen havanda dövüldükten sonra örneklerin tanecik boyutu 125 μ m ve altı olacak şekilde elek analizinden geçirilmiştir. Organobentonitler adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere plastik kaplarda saklanmıştır.

Orjinal ve organobentonit örneklerinin organik karbon içerikleri TOC 5310B ölçüm cihazı, mineral analizleri ve katmanları arasındaki uzaklık XRD analizleri Rigaku D-max2200 toz difraktometresi, tanecik boyut dağılımları Lazer Tanecik Büyüklük Analizör (Malvern Hydro 2000 MU) cihazı ile ve yüzey özellikleri, azot gazı adsorpsiyonuna dayalı Quantachrome Nova 2000 cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

III. BULGULAR VE SONUÇLAR

Amonyum tuzu ile organobentonit sentezinde, adsorplanan amonyum tuzu katyonu (HDTMA⁺) miktarı organik karbon analizleri ile belirlenmiştir. Bunun için sıvı kısımda toplam organik karbon analizleri yapılarak adsorplanan alkil amonyum tuzu katyonuna ait etkin KDK'nın orjinal bentonitin katyon değişim kapasitesinin (KDK) % kaçına eşdeğer olduğu (%97) belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 2'de verilmiştir. Bu verilerden HDTMA-B'nin organik karbon içeriği %18,75 olarak hesaplanmıştır. Orjinal bentonitte ise bu değer %0,29'dur. Süreli

yayınlarında sentezlenen organobentonitlerin organik karbon içeriğinin % 15,3- 36 arasında değiştiği bilinmektedir [9, 23].

Çizelge 2. Amonyum tuzu ile sentezlenen organobentonitte % KDK oranı.

	HDTMA-B
Başlangıç çözeltisi, mg/L	7106,00
Sıvı faz derişimi, mg/L	206,50
Bentonite adsorplanan amonyum tuzu derişimi , mg/L	6899,50
Bentonite adsorplanan amonyum tuzu mg/ 30 g bentonit ,mg/g	229,98
% KDK	% 97

Orjinal ve organobentonit örneklerinin XRD analiz sonuçlarından belirlenen katman kalınlıkları ve yüzey alanları Çizelge 3. de verilmiştir. Orjinal örneğin katman kalınlığı (d_{001}) 14,96 A° iken, HDTMA-B' de 21.96 A°'a kadar yükselmiştir. Bu artış, organobentonit oluşumu sırasında montmorillonit mineralinin tabakaları arasındaki küçük değişebilir inorganik katyonların yerine daha büyük organik moleküllerin geçmesi sonucu tabakaların birbirinden ayrılması ile açıklanabilir. Süreli yayınlarda organobentonitlerin katman kalınlıklarının 10-34 A° arasında değiştiği bilinmektedir [9].

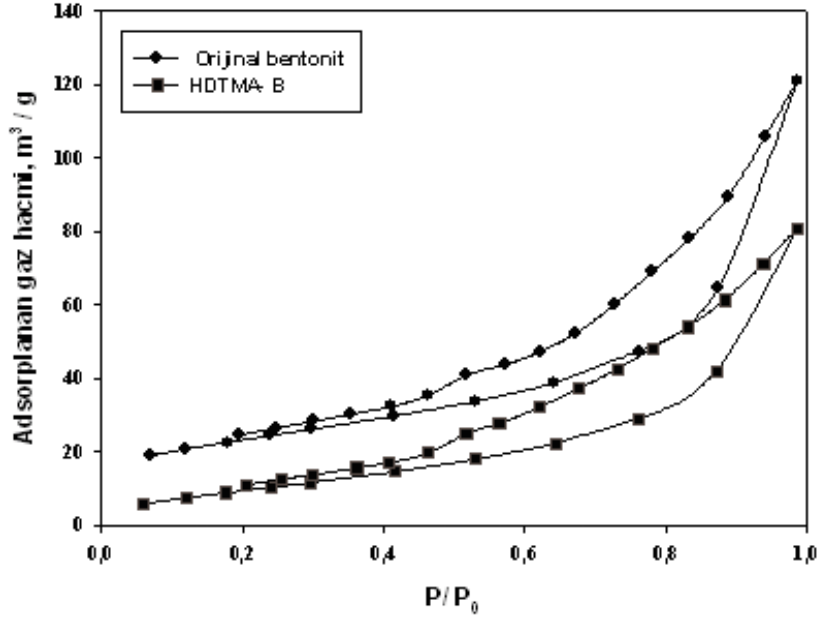
HDTMA-B yüzey alanı orijinal bentonitin yüzey alanından küçüktür. Bu durum, HDTMA-B'de iç yüzeylerin HDTMA⁺ katyonları ile kaplandığı ve N₂ gazının iç yüzeylere kadar difüzenemediğini sadece dış yüzeylere ulaştığını göstermektedir [8-10].

Çizelge 3. Orijinal ve organobentonitlerin katman kalınlıkları ve yüzey alanları.

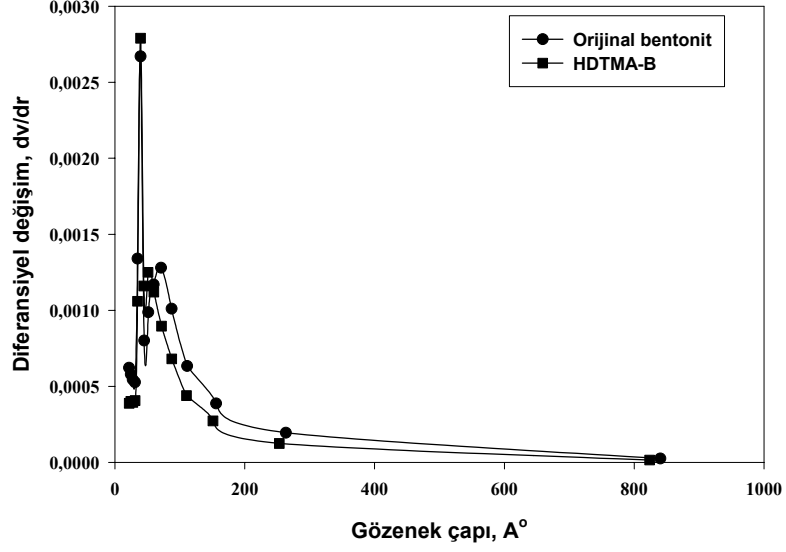
Örnek	Katman kalınlığı $d_{001}(A^{\circ})$	Yüzey alanı (BET) m^2/g
Orjinal	14,96	80,67
HDTMA-B	21.96	38,71

Orijinal bentonit ve HDTMA-B için gaz (N_2) adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 2-3 de verilmiştir. Adsorpsiyon eğrileri yardımıyla BET yöntemine göre yüzey alanı, desorpsiyon verileri yardımıyla gözenek boyut dağılımı belirlenmiştir. Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi her iki örnek için benzerlik göstermektedir. Adsorplanan gaz miktarı, orijinal örnekte yüksek, uzun zincirli amonyum tuzu olan HDTMA-Br ile sentezlenmiş olan HDTMA-B organobentonitinde ise düşüktür. Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi aynı yolu izlemesi, katı örneklerin gözenek yapılarına bağlıdır. Bu tür izotermi oldukça büyük olan gözenekli katılar ya da gözeneksiz katılarda görülmektedir. Orijinal bentonit ve HDTMA-B organobentonitinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermiğinde görülen histerisler, gözenek açıklıkları 20 \AA (2 nm) ve 500 \AA (50 nm)' den büyük mezo ve makro gözeneklere karşılık gelir.

Şekil 3'de örneklerin gözenek hacminin gözenek çapı ile değişimi verilmiştir. Bu eğrilerden orijinal ve organobentonitlerin mezo-gözenekli katılar olduğu açıkça görülmektedir.

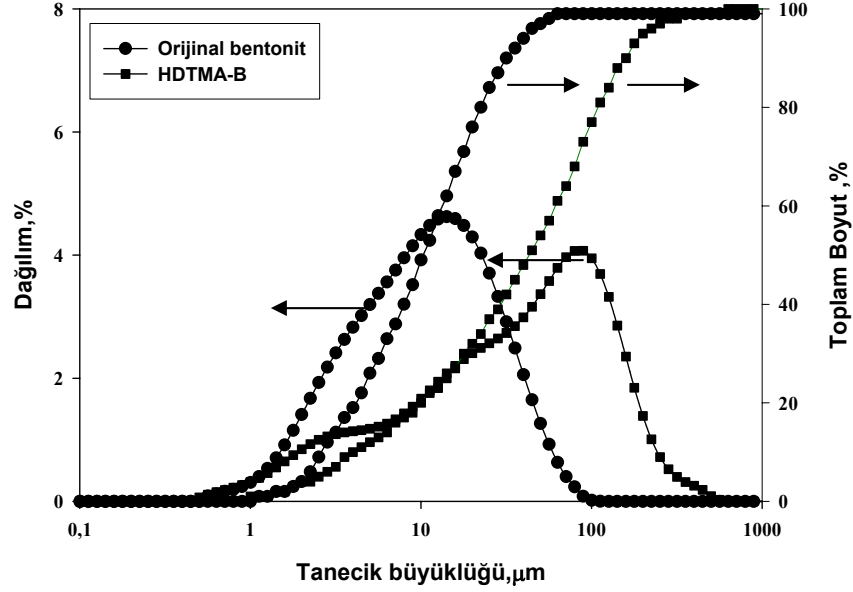


Şekil 2. Orijinal ve organobentonit örneklerinin N_2 gazının adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi.



Şekil 3. Orijinal ve organobentonitlerin gözenek boyut dağılımı.

Orjinal ve organobentonit örneklerinin tanecik boyut analizleri Şekil 4' de verilmiştir. Organobentonitlerin orijinal örneğe göre daha iri tanecikler içerdiği görülmektedir. Orijinal örneğin %90'ı 35 μm 'nin , HDTMA-B'nin %90'ı 152 μm 'nin altında tanecikler içerirler. Organobentonite, inorganik katyonun yerini alan ve güçlü tutunan organik katyonlar daha fazla sayıda birim katmanın bir arada tutulmasını sağladığından tanecik boyutu artmıştır. Benzer sonuçlar Yıldız ve ark. (2004, 2005) tarafından da elde edilmiştir [27,28].



Şekil 4. Orjinal ve organobentonit örneklerinin dağılım ve toplam boyut analizleri.

Çizelge 4'de, bu çalışmada elde edilen bulgular süreli yayınlardakiler ile karşılaştırılmış ve sonuçların uyumlu olduğu saptanmıştır. Sentezlenen organobentonitin (HDTMA-B) orijinal örneğe göre yüzey alanı düşerken, tanecik boyutu, tabakalar arası uzaklık ve toplam organik karbon içeriğinin arttığı bulunmuştur. Bulgular iyon değişim tepkimesi sonucunda, montmorillonit minerallerinin katmanları arasındaki değişebilir katyonlar yerine büyük organik katyonların geçmesi ile bentonit yüzeyine organofilik (\approx hidrofobik=su sevmeyen), yüzey özeliğinin kazandırılabilirdiğini göstermektedir.

Çizelge 4. Bulguların süreli yayın bulguları ile karşılaştırılması.

Yazar	Tabakalar arası uzaklık d (001)		Yüzey alanı (m ² /g)		Toplam organik karbon içeriği		Tanecik büyüklüğü	
	Orijinal	OB*	Orijinal	OB*	Orijinal	OB*	Orijinal	OB*
Jaynes and Vance, 1996 [9].	11,20	17,70	87	15	0,3	23,9	-	-
Gitipour ve ark., 1997 [15].	12,41	27,17	-	-	-	-	-	-
Lizhong ve ark., 1997 [29].	12,93	19,03	-	-	-	-	-	-
Zhu ve ark., 1998 [26].	12,95	16,44			0,057	20,00		
Jaynes and Vance, 1999 [10].	11,00	18,1	26,00	28,00	0,05	16,8		
Al-Asheh ve ark. 2003 [2].	9,02	13,36	-	-	-	-	-	-
Salgın ve ark., 2004 [30].	12,40	17,6	55,37	8,92	0,7	24,28	<10 µm %80	<10µm %5
Yıldız ve ark., 2005 [28].	12,40	17,6	55,37	35,68	0,7	19,88	<10 µm %80	<10µm %5-8
Bu çalışma	14,96	21,96	80,07	38,71	0,29	18,75	<35µm %90	<152 µm %90

*OB: Organobentonit

Elde edilen bulgular, sentezlenen organobentonitin, temiz bir çevre için sorun oluşturan endüstri atık sularının arıtılmasında, tehlikeli madde stabilizasyonunda ve organik buhar karışımlarının ayrılmasında potansiyel bir adsorplayıcı ve kromatografik ortam olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje Müdürlüğü tarafından “BAP.2002.0745011” nolu proje ile desteklenmiştir. Teşekkürlerimizi sunarız.

KAYNAKLAR

- [1] R.S. Juang, S.H. Lin and K.H. Tsao, “Sorption of phenols from water in column systems using surfactant-modified montmorillonite”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 269, 46-52, 2004.
- [2] S. Al-Asheh, F. Banat, L. Abu-Aitah, L.”Adsorption of phenol using different types of activated bentonites”, *Separation and Purification Technology* 33, 1-10, 2003.
- [3] G.,Chen, B.W. Dussert., I.H., Suffet, “Evulation of granular activated carbons for removal of methylisoberneol to below odor threshold concentration in drinking” *Water. Wat. Res.*, 31 (5); 1155-1163, 1997.
- [4] J.Ellis and W.Korth. “Removal water by adsorption on ultrastable zeolite Y”. *Wat. Res.*, 27 (4); 535-539,1993..
- [5] J.D. Seader and E.J.Henley, “*Separation Process Principles*”,2nd Ed. 1998.
- [6] A. Çelik, N.Yıldız and A Çalımlı. “Sorption characteristic of organic compounds on three hexadecyl-trimethylammonium-smectits having different cation exchange capacities”, *Reviews in Chemical Engineering*, 15(4); 349-362, 1999.
- [7] W.F Jaynes and S.A Boyd, “Trimethylphenylammonium-smectite as an effective adsorbent of water soluble aromatic hydrocarbons”, *Journal Air Waste Management Assoc*, 40; 1649-1653, 1990.
- [8] W. F. Jaynes, and S.A Boyd, “Clay mineral type and organic compounds sorption by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays”, *Soil Sci. and Am. J.*, 55; 43-48, 1991.
- [9] W. F. Jaynes, and G. F. Vance, “BTEX sorption by organo-clays: cosorptive. enhancement and equivalence of interlayer complexes”, *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 60; 1742-1749, 1996.
- [10] W.F. Jaynes, and G. F Vance ,” Sorption of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene(BTEX) compounds by hectorite clays exchanged with aromatic

- organic cations”, *Clays and Clay Minerals*, 47(3); 358-365, 1999.
- [11] S. M. Koh, J. B. Dixon, “Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene”, *Applied Clay Science* 18; 111-122, 2001.
- [12] J.F.Lee, M. M.Mortland, C. T.Chiou, D.E. Kile, S. A. Boyd, “Adsorption of benzene, toluene, xylene by two tetramethylammonium-smectites having different charge densities”, *Clay and Clays Minerals*, 38; 113-120, 1990.
- [13] J.Lee, Song, Dong. and Y.Jeon, “Adsorption of organic phenols onto dual organic cation montmorillonite from water”, *Separation Science and Technology*, 32(12); 1975-1992, 1997.
- [14] S. H. Lin, and M. J. Cheng, “Phenol and chlorophenol removal from aqueous solution by organobentonites”. *Environmental Techonolgy*, 21; 475-482, 1999.
- [15] S.Gitipour , M.T.Bowers, A. Bodocsi, “The use of modified bentonite for removal of aromatic organics from contaminated soil” *Journal of Colloid and Interface Science*, 196; 191-198, 1997.
- [16] S.A. Boyd, M.M Mortland and C.T. Chiou, “Sorption Characteristics of organic compounds on HDTMA-B”, *Soil.Sci.Soc.Am.J*, 52; 652-657, 1988.
- [17] M. M. Mortland, S. Shaobai and S. A. Boyd, “Clay organic complexes as adsorbents for phenol and chlorophenols”, *Clays and Clay Min.*, 34; 581-585, 1986.
- [18] Y. H. Shen, “Removal of phenol from water by adsorption-flocculation using organobentonite”, *Water Research*, 36; 1107-1111, 2002.
- [19] Y. H. Shen, “Removal of dissolved organic matter from water by adsorption-flocculation using organobentonite”, *Environmental Technology*, 23; 553-560, 2002.
- [20] Y. H. Shen, “Preparations of organobentonite using nonionic surfactants”, *Chemosphere*, 44; 989-995, 2001.
- [21] J. A. Smith, P. R.Jaffe, “Effect of Ten Quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water”, *Env. Sci. and Tech.*, 24; 1167 - 1172,1990.
- [22] J. A. Smith, P. R. Jaffe, “Comparison of tetrachlormethane sorption to an

- alkilammonium-clay and alkyldiammonium-clay”, *Env.Sci. and Tech.*, 25; 2054-2058, 1991.
- [23] J.A. Smith, P. R. Jaffe, “Benzene transport through landfill linercontaining organic bentonites”, *Journal of Env.Eng.*, 120; 1559-1577, 1994.
- [24] J. A. Smith and A.Galan, “Sorption of nonionic organic contaminants to single and dual organic bentonites from water”, *Env.Sci. and Tech.*, 29; 685-692,1995.
- [25] L.Zhu, Y.Li and J. Zhang,” Sorption of organobentonites to some organic pollutants in water”, *Env. Sci. and Tech.*, 31; 1407-1410, 1997.
- [26] L.Zhu, X. Ren and S. Yu, “Use of cethyltrimethylammonium bromide-bentonite to remove organic contaminants of varying polar character from water”, *Environmental Science Technolgy*, 32; 3374-3378, 1998.
- [27] N.Yıldız, M. Erol, Z.Aktas, and A.Çalımlı, “Adsorption of aromatic hydrocarbons on BTEA-bentonite”, *Adsorption Science and Technology*, 22 (2); 145-154, 2004.
- [28] N. Yıldız, R. Gönülşen, H. Koyuncu, A.Çalımlı, “Adsorption of benzoic acid and hydroquinoneby organically modified bentonites”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 260: 87-94, 2005.
- [29] Z.Lizhong, L.Yimin, J. Juang, “ Sorption of organobentonites to some organic pollutants in water”*Environmental Science and Technology*, 31: 1407-1410, 1997.
- [30] U. Salgın, N.Yıldız, A.Çalımlı, Desorption of Salicylic Acid from Modified Bentonite using Supercritical Fluids in Packed Bed Column, *Separation Science and Technology*, 39(11): 2677-2694, 2004..

