

Kasyon Değişim Reaksiyonu ile Organokil Sentezi ve Karakterizasyonu

Mehtap EJDER KORUCU¹

ÖZET: Montmorillonit, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}]$ genel formüllü setil trimetil amonyum bromürle kasyon-değişim reaksiyonuna tabi tutulmuştur. Modifiye örnekler X-ray difraksiyon (XRD) tekniği ve Fourier dönüşümlü infrared (FTIR) spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar montmorillonit ve organokil örneklerinin zeta potansiyeli ve temas açısı ölçümleriyle desteklenmiştir. Modifiye edilmemiş montmorillonitin bazal mesafesi XRD ile 1.28 nm olarak belirlenmiştir ve modifikasyondan sonra 1.3 KDK, 2.56 KDK ve 3.85 KDK için bu değer sırasıyla 1.75 nm, 2.03 nm ve 2.56 nm'ye artmıştır. FTIR çalışmaları modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş montmorillonit örnekleri arasındaki yapısal farklılıkları ortaya koymuştur. Zeta potansiyeli ölçümleri kil yüzey yükünün negatiften pozitif değerlere kaydığını göstermiştir. Temas açısı ölçümleri modifikasyondan sonra kilin hidrofilitesinde bir azalma olduğunu göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Montmorillonit, organokil, CTAB, d- aralığı, temas açısı

Synthesis and Characterization of Organoclay via Cation Exchange Reaction

ABSTRACT: Montmorillonite has been subjected through cation-exchange reaction by cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) with general formula $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}]$. The modified samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) technique, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. The results are supported by the measurements of zeta potentials and contact angles of montmorillonite and organoclay samples. The basal spacing of unmodified montmorillonite, determined by XRD, was 1.28 nm and after modification it increased up to 1.75 nm, 2.03 nm and 2.56 nm for 1.3 CEC, 2.56 CEC and 3.85 CEC respectively. The FTIR studies revealed structural differences between the modified and unmodified montmorillonite samples. The zeta potential measurements showed that of the clay surface charge shift from negative to positive value. Contact angle measurements have shown a reduction of the clay hydrophility after the modification

Keywords: Montmorillonite, organoclay, CTAB, d-spacing, contact angle

¹ Kafkas Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya, Kars, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Mehtap EJDER KORUCU, mehtapejderk@gmail.com

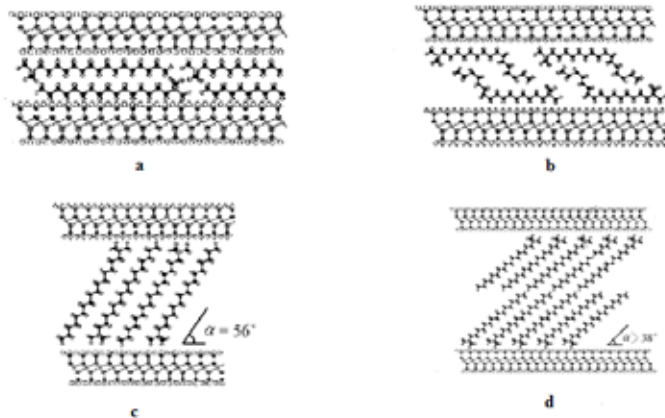
GİRİŞ

Bazik volkanik tüflerin hidrotermal değişimi sonucu oluşan killer (tabakalı silikatler), hidrofilik yüzeylere sahip tabakalı minerallerdir (Loughan, 1969). Kil mineralleri yüksek anizotropiklik, tabaka yükünün heterojenliği, geniş parçacık büyüklüğü dağılımı, belirli kation değişim kapasitesi ve düzensiz partikül şekli nedeniyle diğer kolloidal maddelerden ayırt edilmektedir (Lagaly and Zsesmer, 2003). Kil mineralleri oktahedral ve tetrahedral olmak üzere iki tip atomik kristal yapıdan oluşmaktadır. Düzgün dörtyüzlü olan birinci yapının merkezinde silisyum iyonu köşelerinde ise oksijen veya hidroksit iyonu bulunmaktadır. Düzgün dörtyüzlülerin tabanları aynı düzlem üzerinde kalmak şartıyla köşelerinden altılı halkalar vererek birleşmesiyle tetrahedral tabaka (T) veya diğer adıyla silika tabakası oluşur. Düzgün sekizyüzlü olan ikinci yapının merkezinde alüminyum iyonu ve köşelerinde ise oksijen veya hidroksit iyonu bulunmaktadır. Düzgün sekizyüzlülerin birer yüzeyleri aynı düzlemde kalacak şekilde köşelerinden birleşmesiyle oktahedral tabaka (O) veya diğer adıyla alümina tabakası oluşur (İşçi 2007). Kil mineralleri bina, seramik ve tarımdaki öneminden dolayı antik çağlardan beri incelenmektedir (Holeman, 1965). Endüstriyel ve teknolojik önemi gün geçtikçe artan kil mineralleri, partikül boyutu, yüzey kimyası, partikül şekli (Murray, 1991), yüksek spesifik yüzey alanı, yüksek kation değişim kapasitesi, tabakalı yapısı ve kimyasal ve mekanik kararlılığından dolayı birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır (Gelfer et al., 2004; Othmani-Assmann et al., 2007; Wu et al., 2011)

Kil mineralleri üzerine yapılan araştırmalar doğal yaygınlığı, reaktivitesi, düşük maliyeti, tehlikeli

olmayan yapısından dolayı büyük ilgi görmektedir (Bibi et al., 2016). Son yıllarda, özellikle yeni malzemeler ve yeni uygulamaların oluşturulmasını sağladığı için kil minerallerinin yüzey modifikasyonu dikkat çekmektedir. Killerin yüzey modifikasyonunun ana odağı malzeme bilimidir, çünkü modifiye killer (organokil) polimer nanokompozitleri geliştirmek için gereklidir. Modifiye killer aynı zamanda toprak, su ve havadaki kirleticiler için adsorbent olarak, boyalar, kozmetik, refrakter vernik, tiksotropik sıvılar (de Paiva et al., 2008), reolojik kontrol maddeleri (Mortland et al., 1986; Lee and Kim, 2002), ileri malzemelerin hazırlanmasında (optic, elektronik, nanokompozitler gibi), atıksu arıtma (Lee and Kim 2002; Zampori et al., 2010), petrol aramalarında, yemeklik yağların ağartılmasında ve içeceklerin berraklaştırılmasında adsorplayıcı (Murray, 1991) olarak kullanılmaktadır.

Organokillerin sentezi organik bileşiklerle kil mineralleri arasındaki reaksiyon mekanizmasına dayanmaktadır. Organokiller genellikle kation değişim reaksiyonu ile çözeltide veya katı-hal (solid-state) reaksiyonu ile hazırlanmaktadır. Kation değişim reaksiyonu, kil mineralinin tabakalar arası kationlarının sulu çözelti içinde kuaterner alkil amonyum kationlarıyla yer değiştirmesine dayanır. (de Paiva et al., 2008). Kil minerallerinin kuaterner alkil amonyum kationlarıyla modifiye edilmesi sonucunda bu kationlar kil tabakaları arasında yatay çift tabaka (lateral bilayer), pseudo üçlü tabaka veya parafinik yapı oluşturacak şekilde farklı yönelmeler gösterebilmektedir (Ray and Okamoto, 2003). Alkil amonyum kationlarının kil tabakaları arasındaki yönelimleri Şekil 1'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1. Alkil amonyum iyonunun tabakalı killerde farklı tabakalar halinde yönelmesi (Lagaly, 1986). *a) yatay çift tabaka (lateral bilayer), b) pseudo üçlü tabaka, c) parafinik tek tabaka, d) parafinik çift tabaka yönelmesi.

Bu çalışmanın amacı, montmorillonit kilini katyonik bir yüzeyaktif madde olan setitrimetilamonyum bromür (CTAB) kullanarak kasyon değişim reaksiyonu

ile ve elde edilen modifiye kil (organokil) örneklerini karakterize etmektir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada montmorillonit (MMT), setitrimetilamonyum bromür (CTAB) ve metilen klorür kullanılmıştır. Montmorillonit Çankırı yöresinden

temin edilmiş olup kasyon değişim kapasitesi (KDK) amonyum asetat metodu (Rhoades, 1982) kullanılarak 107 meq/100 g olarak belirlenmiştir. MMT'in kimyasal bileşimi Çizelge 1'de verilmiştir. CTAB ve metilen klorür Merck'den satın alınmıştır.

Çizelge 1. MMT'in kimyasal analiz sonuçları

Bileşen	(%)
S ₁ O ₂	59,3200
Al ₂ O ₃	17,1900
Fe ₂ O ₃	05,9490
MgO	03,6320
CaO	02,2110
Na ₂ O	01,6670
K ₂ O	00,9732
TiO ₂	00,7436
SO ₃	00,5068
Diğer	07,8074

Organokil Örneklerinin Hazırlanması

Organokil örneklerini hazırlamak için, 10 g MMT saf suda dispers edildikten sonra kilin şişmesi için 200 devir/dakika'lık hızla 10 saat karıştırılmıştır. Daha sonra CTAB'ın stokiyometrik oranları (1.3 KDK, 2.56 KDK ve 3.85 KDK) kil süspansiyonuna ilave edilerek 1 saat daha karıştırılmıştır. Karışım süzülüp yıkandıktan sonra etüvde 90°C sıcaklıkta kurutulup öğütülmüştür.

Analiz Cihazları

Organokil örneklerinin XRD analizleri için, Cu K α (λ :1,5404) radyasyon kaynaklı Rigaku 2200Dmax difraktometre kullanılmıştır. Ölçüm değerleri 2 θ :2-

10° tarama alanında ve 2°/dakika'lık tarama hızında elde edilmiştir. Ayrıca Organokil örneklerinin FTIR spektrumları 400-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında Pelkin-Elmer Spectrum-One cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

Kil ve organokil numuneleri KBr ile %1 ağırlık oranında pelet haline getirilerek, nanokompozitler ise katı film halinde analiz edilmiştir. Katı parçacıkların süspansiyondaki Zeta potansiyel değerleri Zeta Meter 3.0+ kullanılarak belirlenmiştir. Örneklerinin temas açısı (ıslanabilirliği) KSV CAM 101 model Gonyometre kullanılarak belirlenmiştir.

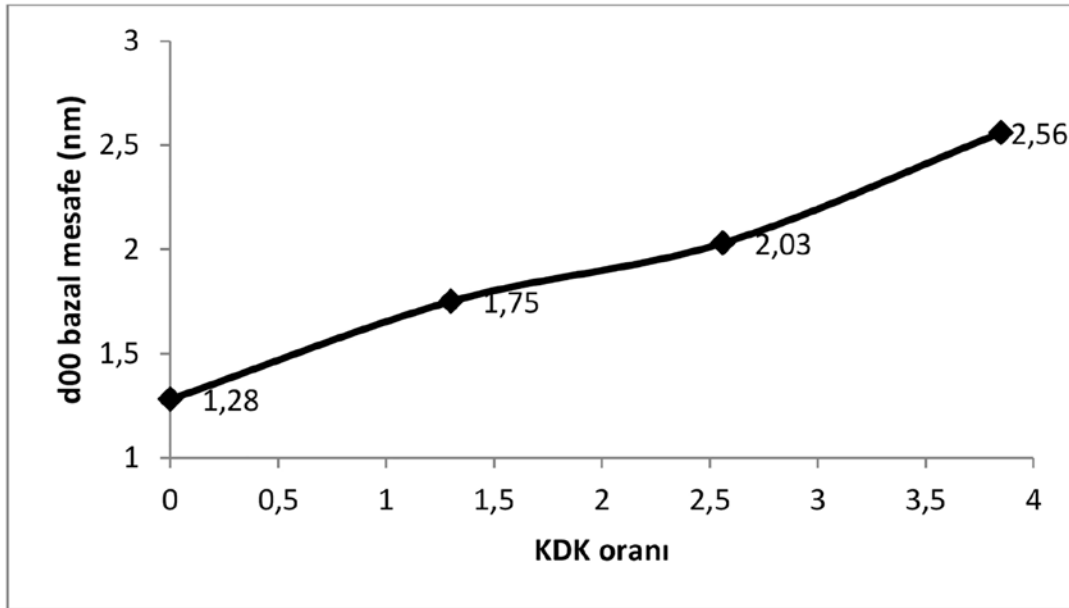
BULGULAR ve TARTIŞMA

Kilde tabakalar arası mesafe değişebilen kationların büyüklüğüne ve hidrasyon derecelerine bağlı olarak değişebildiğinden, modifiye edici maddenin (CTAB) tabakalar arasına girip girmediği X-ışını difraksiyon analizi ile anlaşılabilir. Kil ve organokil örneklerinin bazal mesafe (d_{00}) değerleri Bragg eşitliği (eşitlik 1) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad (1)$$

Burada; Bragg açısı (θ : gelen ışınlarla atom düzlemlerinin yaptığı açı) ve λ (kullanılan X-ışınının dalga boyu) bilinirse d (atom düzlemleri arasındaki uzaklık) hesaplanabilir. Organokil örneklerinin bazal mesafelerinin zeta potansiyeli ile değişimi Şekil 1’de gösterilmiştir. Montmorillonit kilinin d_{001} aralığı 1.28 nm olarak hesaplanmıştır ki bu değer orijinal

montmorillonite ait piktir (Zhu et al., 2003; Xue et al., 2007). Ayrıca CTAB oranının artmasıyla tabakalar arası bazal mesafenin arttığı görülmektedir. Bazal mesafedeki artış CTA^+ iyonlarının kilin tabakalar arasına girdiğini göstermektedir. 1.3 KDK’lık organokil örneğinde bu mesafe 1.75 nm olmuştur. Bu değer CTAB’ın zincir sonundaki metil gruplarının kil tabakaları arasındaki bazal boşluklara girdiğini ve dolayısıyla alkil zincirlerinin birbirlerine yakın halde ve yatay çift tabaka yapısında olduğunu düşündürmektedir (Vaia et al., 1994; Zhu et al., 2003). 2.56 KDK’lık organokil örneğinde d_{001} değeri 2.03 nm olmuştur. Buda yapının pseudo üçlü tabaka düzenlenmesinde olduğunu göstermektedir (Beneke and Lagaly 1982). 3.85 KDK’lık organokil örneğinde ise d_{001} değeri 2.56 nm olmuştur. Bu sonuç, CTAB’ın kil tabakaları arasına parafenik tek tabaka düzenlenmesi ile yerleştiğini göstermektedir (Vaia et al., 1994; Zhu et al., 2003).



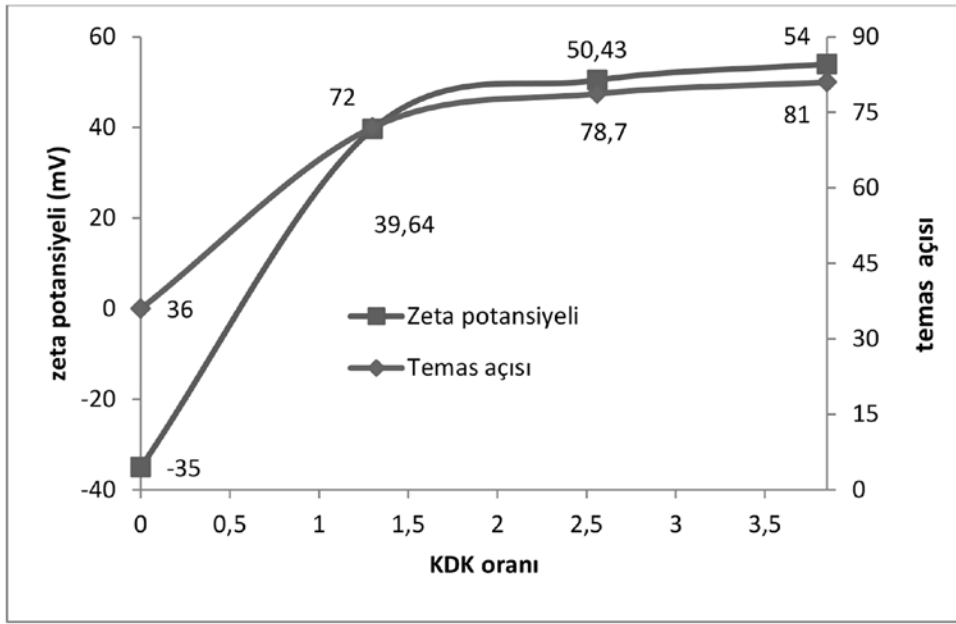
Şekil 1. Kilin d_{00} bazal mesafe değerinin CTAB miktarı ile değişimi

Şekil 2’de CTAB oranına bağlı olarak temas açısı ve zeta potansiyeli değişimi verilmiştir. CTAB miktarının artmasıyla zeta potansiyeli değerlerinin negatiften pozitif değerlere doğru temas açısı değerleriyle paralel olarak arttığı görülmektedir.

Özellikle 1.3 KDK’lık organokil örneğinde zeta potansiyeli ve temas açısı değerleri saf MMT ile

karşılaştırıldığında iki kat arttığı görülmektedir.

Bu sonuç, CTA^+ iyonlarının MMT yüzeyindeki negatif merkezlere zayıf elektrostatik etkileşimlerle bağlandığını ve yatay çift tabaka şeklinde yönlenmiş CTA^+ iyonlarının kilin ıslanma karakteristiğini negatif yönde değiştirdiğini göstermektedir (Karaca et al., 2013).

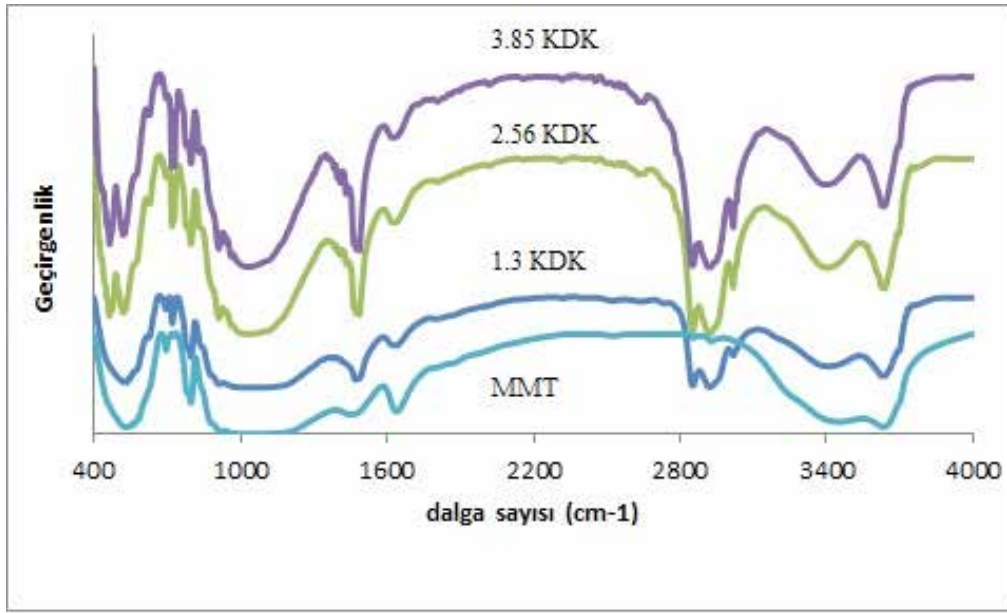


Şekil 2. Organokillerin temas açılarının zeta potansiyeli ile değişimi

MMT ve organokil örneklerinin bağ titreşim değerleri Çizelge 2’de, FTIR spektrumları ise Şekil 3’ de verilmiştir.

Çizelge 2. MMT ve Organokil örneklerinin bağ titreşim değerlerinin KDK oranıyla değişimi

Örnek	Saf MMT	1.3 KDK	2.56 KDK	3.85 KDK
Bağ titreşimleri	Bağ titreşim değerleri cm^{-1}			
Yapısal OH gerilim titreşimi	3639	3634	3624	3625
Simetrik OH gerilimi(ν_1)	3419	3386	3386	3384
Asimetrik CH_2 gerilim titreşimi	— - — -	2919	2911	2905
Simetrik CH_2 gerilim titreşimi	-	2853	2844	2841
H-O-H eğilme titreşimi(ν_2)	1634	1620	1616	1614
CH_2 makaslama titreşimi	1478	1462	1463	1461
Si-O gerilim titreşimi	1030	1020	1024	1022
CH_2 sallanma titreşimi	795	790	7993	792
Asimetrik OH gerilimi(ν_3)	—	—	—	—



Şekil 3. MMT ve organofil örneklerine ait FTIR spektrumu

Genellikle alkilamonyum kationlarının C-H gerilme bantları 3020-2800 cm^{-1} bölgesinde meydana gelir (Ebsworth and Sheppard, 1959; Madejova, 2003).

Tüm organofil örnekleri için bu band değerleri 2919-2911 ve 2905 cm^{-1} (Asimetrik CH_2 gerilim titreşimi) ve 2853-2844 ve 2841 cm^{-1} (Simetrik CH_2 gerilim titreşimi)' gözlemlenmiştir. MMT için 1634 cm^{-1} 'de gözlenen nispeten zayıf pik H-O-H eğilme titreşimi ile 3419 cm^{-1} 'de gözlenen pik ise adsorplanan su molekülü ile ilişkilidir.

CTAB oranının artması ile bu piklerde daha düşük değerlere doğru kayma görülmektedir. Bu durum organokillerde hidrojen bağı şiddetinin azaldığını da göstermektedir. CTAB moleküllerinin kil tabakaları arasına interkalasyonu sonucu hidrate kationlarla yer değiştirmesiyle kil yüzeyi hidrofiliten hidrofobikliğe değişmektedir (Madejova, 2003).

Modifiye edilmemiş montmorillonit Si-O gerilme ve O-H eğilme bantlarıyla da (1200 cm^{-1} 'in altındaki bölgede) karakterize edilmiştir (Madejova 2003).

Montmorillonitin karakteristik bandında (1030 cm^{-1}) organofil örnekleri ile karşılaştırıldığında daha düşük değerlere kaymıştır.

SONUÇ

XRD analiz sonuçlarından, kili modifiye etmek için kullanılan CTAB'ın kilin tabakaları arasına girdiği ve bazal mesafeyi açtığı ve CTAB'ın tabakalar arasındaki yöneliminin 1.3 KDK, 2.56 KDK ve 3.85 KDK için sırasıyla yatay çift tabaka, pseudo üçlü tabaka ve parafinik tek tabaka şeklinde olduğu belirlenmiştir. CTAB oranının artmasıyla organofil örneklerinin zeta potansiyeli değerleri ham kile oranla oldukça yüksek pozitif değerlere kaymıştır.

Zeta potansiyeli değerlerinin pozitif olması kil yüzeyindeki bütün aktif merkezlerin CTAB molekülleri tarafından işgal edildiğini ve kil tabakaları arasındaki bağı CTA⁺ iyonlarının varlığını göstermektedir. FTIR spektrumundan O-H, Si-OH piklerindeki değişimler, CTAB moleküllerinin kil partiküllerinin yüzey ve ara yüzeyi ile etkileştiğini göstermiştir.

KAYNAKLAR

- Beneke K, Lagaly G, 1982. The brittle mica-like KNiAsO_4 and its organic derivatives, *Clay Minerals*, 17: 175-183.
- Bibi I, Icenhower J, Niazi NK, Naz T, Shahid M, Bashir S, 2016. Chapter 21-Clay Minerals: Structure, Chemistry, and Significance in Contaminated Environments and Geological CO_2 Sequestration. *Environmental Materials and Waste. Resource Recovery and Pollution Prevention*: 543-567
- de Paiva LB, Morales AR, Diaz FRV, 2008. Organoclays: properties, preparation and applications, *Appl. Clay Sci*, 42: 8-24
- Ebsworth EAV, Sheppard N, 1959. The infra-red spectra of some methylammonium iodides-angle deformation frequencies of NH and NH-2 groups, *Spectrochim. Acta*, 13: 261-270.
- Gelfer M, Burger C, Fadeev A, Sics I, Chu B, Hsiao BS, Heintz A, Kojo K, Hsu S, Si M, Rafailovich M, 2004. Thermally induced phase transitions and morphological changes in organoclays, *Langmuir*, 20: 3746-3758.
- Holeman, JN, 1965. U.S. Department of Agriculture Soil Conservation Service Engineering Division Technical Release No. 28, *Geology*.
- İşçi, S, 2007. Kil/PVA ve Organokil/PVA Nanokompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu. (Doktora Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi. İstanbul.
- Karaca S, Gürses A, Ejder-Korucu M, 2013. Investigation of the Orientation of CTA^+ Ions in the Interlayer of CTAB Pillared Montmorillonite. *Journal of Chemistry*, Volume 2013: 1-10.
- Lagaly G, 1986. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. *Solid State Ionics*, 22: 43-51
- Lagaly G, Zsesmer S, 2003. Colloidal chemistry of clay minerals: the coagulation montmorillonite dispersion. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100-102: 105-128.
- Lee SY, Kim SJ, 2002. Expansion characteristics of organoclay as a precursor to nanocomposites. *Colloids Surf*, 211: 19-26.
- Loughan FC, 1969. *Chemical weathering of the silicate minerals*. Elsevier, New York.
- Madejova J, 2003. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, 31: 1-10.
- Mortland MM, Shaobai S, Boyd SA, 1986. *Clays and Clay Minerals*, 34: 581-585.
- Murray HH, 1991. Overview-clay mineral applications. *Applied Clay Science*, 5: 379-395.
- Othmani-Assmann H, Benna-Zayani M, Geiger S, Fraisse B, Kbir-Arigoib N, Trabelsi-Ayadi M, Ghermani NE, Grossiord JL, 2007. Physico-chemical characterizations of Tunisian organophilic bentonites, *J. Phys. Chem. C*, 111: 10869-10877.
- Ray SS, Okamoto M, 2003. Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress Polymer Science*, 28: 1539-1641.
- Rhoades JD, 1982. Cation Exchange Capacity. *Methods of Soil Analysis. Part 2, Second edition American society of Agronomy, Inc., Wisconsin USA*: 149-157.
- Vaia RA, Teukolsky RK, Giannelis EP, 1994. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. *Chemical Materials*, 6: 1017-1022.
- Wu XL, Zhao D, Yang ST, 2011. Impact of solution chemistry conditions on the sorption behavior of Cu(II) on Lin'an montmorillonite, *Desalination*, 269: 84-91
- Xue W, He H, Zhu J, Yuan P, 2007. FTIR investigation of CTAB-Al-montmorillonite complexes. *Spectrochimica Acta Part A*, 67: 1030-1036.
- Zampori L., Gallo Stampino P., Cristiani C., Dotelli G., Cazzola P., 2010. Synthesis of organoclays using non-ionic surfactants: Effect of time, temperature and concentration. *Applied Clay Science* 48: 97-102
- Zhu, J., He, H., Guo, J., Yang, D., Xie, X., 2003. Arrangement models of alkylammonium cations in the interlayer of HDTMA⁺ pillared montmorillonites. *Chinese Science Bulletin*, 48 (4), 368-372.