

PERLİT VE SEPIYOLİT'İN AMONYUMHEPTAMOLİBDAT İLE MODİFİKASYONU VE ELEKTROKİNETİK ÖZELLİKLERİ

Gamze TEKİN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 10100 Balıkesir/Türkiye
e-mail: gamtekin@isnet.net.tr

ÖZET

Bu çalışmada perlit ve sepiyolit örnekleri Amonyumheptamolibdat (AHM) ile modifiye edilmiş ve elde edilen modifiye örneklerin elektrokinetik özellikleri incelenmiştir. Modifikasyon sırasında katı-modifiyer arasındaki etkileşimler IR spektrumları alınarak incelenmiştir. Modifiye örneklerin zeta potansiyelleri ölçülerek yüzey yapıları ve özelliklerindeki değişimler araştırılmıştır.

NaCl çözeltileri içinde perlit örneğinin pH 2-10 aralığında sıfır yük noktasına sahip olmadıkları ve yüzey özelliklerinin negatif olduğu; AHM ile modifiye edilmiş perlit örneğinin zeta potansiyellerinin daha da negatif olduğu sonucuna varılmıştır. 200 °C' de kalsine edilen sepiyolit örneğinin NaCl çözeltileri içinde; pH_{IEP} değeri 8,1 iken modifikasyon sonucunda 4 civarına düştüğü gözlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Perlit; sepiyolit; modifikasyon; zeta potansiyeli; IR spektrumları; Amonyumheptamolibdat.

ABSTRACT

Perlite and sepiolite samples were modified by ammoniumheptamolibdate (AHM) and electrokinetic properties of modified samples were studied. The interactions occurring during the modification between solid sample and modifier were discussed by measuring FT-IR spectra. Surface structures and changes in their surface properties were investigated by zeta potential measurements.

It was found that perlite samples had no isoelectronic point between pH 2-10 in NaCl solutions showing a negatively charged surface, however the perlite samples modified with AHM had more negatively charged surfaces. While the sepiolite sample had an isoelectronic point (pH_{IEP}) at pH 8.1, it drops to about 4 after modification with AHM.

Keywords: perlite; sepiolite; modification; zeta potential; FT-IR spectra; ammoniumheptamolibdate.

1. GİRİŞ

Perlit; inci parlaklığında, amorf yapılı, açık gri renkli, küçük, yuvarlak camı taneciklerden oluşmuş volkanik bir kayadır [1, 2]. Bu tanecikler içinde % 2-6 oranında sıkışmış olarak su bulunur. Genleşmemiş perlit öğütülüp, hızlı ve kontrollü bir şekilde özel fırınlarda yumuşama noktasına kadar (760 °C – 1100 °C) ısı işleme tabi tutulursa bu tanecikler, içlerindeki suyun buharlaşması sonucu, ilk hacminin 10 ile 20 katı kadar genişebilir [3]. Genleşme sırasında sıcak, yumuşamış, camı parçacıklar halinde çok sayıda ufak tanecikler oluşur. Genleşmiş perlitin çok hafif, düşük termal iletkenlikli, ateşe dayanıklı bir malzeme oluşunun sebebi bu camı taneciklerdir [4].

Perlitler, zamanla camlaşma eğiliminde olduklarından ticari olarak tersiyer ve kuaterner volkanik aktiviteli bölgelerde bulunmaktadır [5]. 1999 yılında Dünya perlit üretiminin 2,2 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. En önemli perlit üretimi yapan ülkeler Türkiye, ABD ve Yunanistan'dır.

Perlitin gözenekliliği, hafifliği, ısı ve ses yalıtıcılığı, kimyasal inertlik ve yanmazlığı gibi teknik özellikleri nedeniyle birçok kullanım alanı bulmuştur. Perlitin kimyasal bileşimi Çizelge 1’ de verilmektedir. Perlit günümüzde daha çok inşaat sektöründe tüketilmekte, bu nedenle de perlit hakkındaki araştırmalar inşaat malzemelerinin üretimi ve bu malzemelerin özelliklerinin incelenmesi konularında yoğunlaşmıştır [6,7]. Ham perlite nazaran genleşmiş perlitin uygulama alanları çok daha geniştir. Bunun sebebi genişletildikten sonra perlitin teknik, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin daha da iyileştirilmiş olmasıdır. Genleşmiş perlit, çok hafif bir malzeme olup ısıya dayanıklı ve ses geçirmeyen bir izolatördür. Genleşmiş perlitin düşük termal iletkenliği ve bulk yoğunluğu, ateşe dayanıklılığı ve yüksek ses absorpsiyonundan dolayı, geleneksel sıvalara göre birçok avantajlara sahiptir. Üretilen perlitin yarısından fazlası yapı endüstrisinde, özellikle yalıtım döşemeleri, sıvaları ve betonlarında agregat olarak kullanılmaktadır. Genleşmiş perlit bitki öldürücü ilaç, böcek öldürücü ve kimyasal gübreler için bir taşıyıcı olarak da kullanılmaktadır. Perlit genellikle % 70’den fazla silika içerdiğinden, adsorpsiyon özelliği gösterir; kimyasal açıdan inert olduğu için bir çok proste mükemmel bir süzme yardımcı maddesi olarak kullanılmaktadır [8]. Genleşmiş perlit boyada, cilalamada, plastiklerde, reçinelerde ve kauçuklarda dolgu maddesi olarak ve kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaktadır [2].

Çizelge 1. Perlitin kimyasal bileşimi

Bileşenler	Yüzde miktarı
SiO ₂	71-75
Al ₂ O ₃	12,5-18
Na ₂ O	2,9-4,0
K ₂ O	4,0-5,0
Ca ₂ O	0,5-2,0
Fe ₂ O ₃	0,1-1,5
MgO	0,03-0,52
TiO ₂	0,03-0,2
MnO ₂	0,0-0,1
SO ₃	0,0-0,1
FeO	0,0-0,1
Ba	0,0-0,1
PbO	0,0-0,5

Sepiyolit; Si₁₂Mg₈O₃₀(OH)₄(H₂O)₄.8H₂O formülü ile ifade edilen, magnezyum hidrosilikattan meydana gelen doğal bir kil mineralidir [9]. Tetrahedral ve oktahedral oksit tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir [10]. Tabiatında iki değişik yapıda çökelmektedir. Bunlardan birincisi; amorf, kompakt halde ve masif yumrular şeklinde olan ve dış görünüşü deniz köpüğünü andıran lületaşı adı ile bilinen α-sepiyolit, ikincisi ise; küçük, yassı ve yuvarlak partiküller veya amorf agregalar halinde oluşan β-sepiyolit’tir [11]. Diğer bir deyişle pratik ve ticari anlamda işlemeye elverişli , yumru biçimli olanı α-sepiyolit ve tabakalı bir yapıya sahip olanı ise β-sepiyolit’tir [9]. Sepiyolit bu iki şeklinin esas elementleri ve fiziksel özellikleri bakımından birbirinden farklılık gösterir.

Dünya sedimanter sepiyolit üretiminin büyük bir kısmı İspanya tarafından karşılanmaktadır. Maden Tetkik Arama Enstitüsü (MTA)’nın değişik projeler kapsamında yaptığı çalışmalarda, İspanya’dan sonra dünyanın en büyük sepiyolit rezervlerinin Türkiye’de olduğu ve 3 ayrı kalitede sedimanter kökenli sepiyolit varlığı tespit edilmiştir [9].

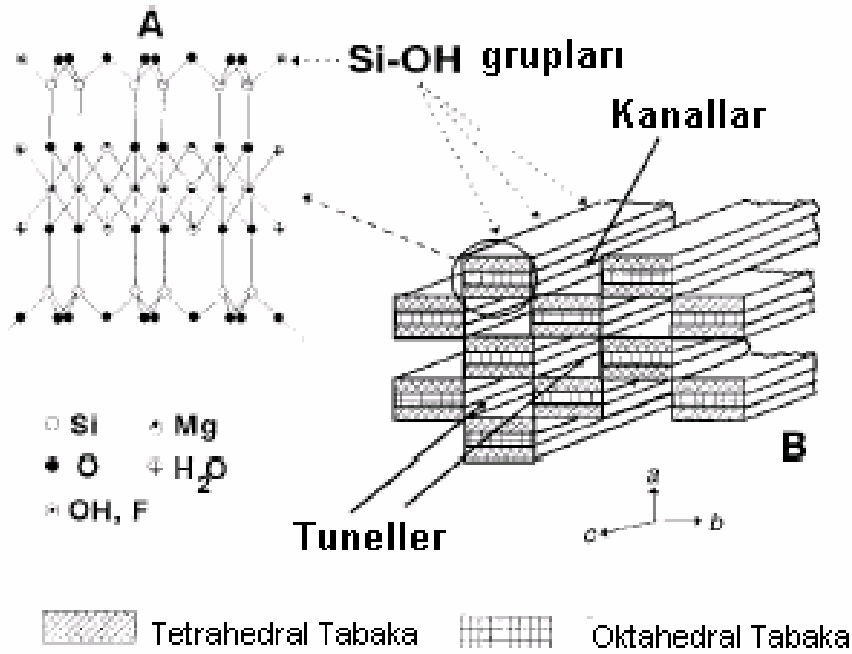
Türkiye’de lületaşı oluşumları Eskişehir ve Konya illerinde bulunmaktadır [12, 13]. Özellikle de Eskişehir sepiyolit kaynakları açısından çok zengin bir ilimizdir.

Sepiyolit, yüksek yüzey alanı, lifsi ve gözenekli yapısı, fizikokimyasal aktivitesi gibi özelliklerinden dolayı adsorban killer arasında yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Sepiyolit ilaç ve kauçuk sanayiinde, tarım, hayvancılık ve besicilik sektöründe, endüstriyel atık suların arıtılmasında, atık baca gazlarının ve çevrenin temizlenmesinde kullanılmaktadır [9]. Sepiyolitin kimyasal bileşimi Çizelge 2’ de verilmektedir.

Çizelge 2. Sepiyolitin kimyasal bileşimi

Bileşenler	Yüzde miktarı
Cr	0,01-0,1
SiO ₂	52,90
Al ₂ O ₃	0,27
MgO	25,89
CaO	0,01
Fe ₂ O ₃	0,36
Yakma kaybı	20,55

Sepiyolit, taban oksijen düzlemlerinden aşağı veya yukarı doğru yönelik şekilde düzenlenmiş Si-O tetrahedronlarıyla, oktahedral tabakalardan oluşan bir kristal yapıya sahiptir. Değişik kimyasal konumlarda olmak üzere, sepiyolitin yapısında mevcut higroskopik su (kaba nem), zeolitik su, bağlı su (kristal suyu), hidroksil suyu (bünye suyu) olmak üzere 4 çeşit su molekülü tanımlanmıştır [9]. Sepiyolitin Kristal Yapısı Şekil 1’ de verilmiştir [14,15].



Şekil 1. Sepiyolitin kristal yapısı

Modifikasyon, çeşitli yollarla adsorbent yüzeyinin özelliklerinin değiştirilmesi olarak tarif edilebilir. Yüzey modifikasyonu termal (ısı işleme), hidrotermal ve kimyasal yolla olmak üzere üç grupta incelenebilir [16]. Adsorbent yüzeyinin kimyasal bileşiminde meydana gelen değişiklikler kimyasal modifikasyon olarak adlandırılır.

Modifikasyon ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. Silika jelin yüzey özelliklerini modifiye etmenin en basit yollarından biri yüzeyini kısmen veya tamamen dehidroksilasyonlamak olduğu bulunmuştur [17, 18]. Silikayla silanın fiziksel ve kimyasal etkileşimleriyle silika substratının yapısal özellikleri ve yüzey etkileri, deneysel analiz verileri ve spektrofotometri kullanılarak karakterize edilmiştir [19]. Silika jelin termal modifikasyonu yapılarak adsorbent özelliklerinin sıcaklığa bağlılığı, silika jelin gözenek yapısı üzerine modifikasyon prosesinin süresi ve varolan diğer maddelerin yapısının etkisi incelenmiştir [20].

Yüzey özelliklerinin belirlenmesi ve değiştirilmesi çok sayıda çalışmanın konusu olmuştur. Braggs ve arkadaşları kaolinitin elektrokimyasal özellikleri üzerine bir organosilanla yüzey modifikasyonunun etkisini incelemiştir [21]. Koopal ve arkadaşları, yüzey iyonlaşma ve kompleksleşme modellerini [22]; Sprycha, alumina yüzeyine elektrolit iyonlarının adsorpsiyonunu [23] ve zeta potansiyelini [24] ve ayrıca elektrolit çözeltileri içindeki anatesein zeta potansiyelini incelemiştirler [25]. Houchin ve Warren, kalay oksit süspansiyonlarının yüzey titrasyonlarını ve elektrokinetik ölçümlerini incelemiştirler [26]. Vrancken ve arkadaşları aminosilanlarla silika jelin modifikasyonunda silanların yüzey substratı üzerindeki varlığını ve silan molekülleri üzerindeki hidrolizini incelemiştirler. FTIR, NMR tekniklerini kullanarak modifikasyon mekanizmalarındaki silanol gruplarının durumlarını açıklamışlardır [19].

Perlit ve sepiyolit yüzey ve adsorpsiyon özellikleri hakkında yapılmış çalışmalar da bulunmaktadır. Doğan, perlit örneklerinin pH 3-10 aralığında sıfır yük noktasına sahip olmadıklarını, negatif yüzey yükü sergilediklerini tespit etmiş, basit ve kompleks iyonlaşma reaksiyonlarına ait gerçek denge sabitlerini çift ekstrapolasyon metodu ile hesaplamış ve yüzey yükünün farklı bazlarla değişmediğini bulmuştur [1]. Ayrıca asit aktivasyonun zeta potansiyeli üzerine önemli bir etkisi olmadığını belirlemiştir [4]. Alkan ve Doğan, KNO₃ ve NaCl çözeltilerinde, iyonik şiddetin ve pH'nın bir fonksiyonu olarak, doğal ve genişmiş perlit örneklerinin yüzey yük hareketlerini [27], perlit üzerine metil violetin adsorpsiyon kinetiğini ve aktivasyon parametrelerini [28] ve perlit üzerine Cu²⁺ iyonlarının adsorpsiyonunu, farklı pH, iyonik şiddet ve sıcaklıkta incelemiştirler [29]. Ayrıca başka bir çalışmada sulu çözeltilerden katyonik boyaları uzaklaştırmak için, NaCl ve H₂SO₄ çözeltileri ile aktive edilmiş doğal ve genişmiş perlit üzerine metilen mavisinin adsorpsiyonunu incelemiştirler [30]. Sulu çözeltilerden kadmiyum iyonlarını uzaklaştırmak için perlit kullanan Mathialagan ve Viraraghavan, adsorpsiyon için örneklerin adsorpsiyon süresi ve pH'nın etkisini incelemiştirler, denge pH'ını ve adsorpsiyon hızını bulmuşlardır [31]. Sabah ve Çelik 2-aminopridin ve 2,2-bipridin molekülü gibi pridin türevlerinin IR spektroskopisi ve adsorpsiyon tekniklerini kullanarak sepiyolit ile etkileşimlerini incelemiştir [32]. Ünal ve Erdoğan sepiyolit farklı pH'larda ve farklı sıcaklıklarda şeker çözeltilerindeki dekolorizasyonunu ve farklı kuaternal amonyum tuzlarının dekolorizasyona etkilerini incelemiştir [33]. Akyüz ve Akyüz, Anadolu'daki montmorillonitin ve sepiyolit üzerine primidin adsorpsiyonunu FTIR spektroskopisini kullanarak incelemiş ve adsorplanan primidin moleküllerinin bazılarının zeolitik suyla yer değiştirerek sepiyolit yapısında bulunan içteki kanallara girdiğini bulmuşlardır [34].

Yukarıdaki incelemelerden de anlaşılacağı gibi perlit ve sepiyolit Amonyum heptamolibdat (AHM) ile modifikasyonu konulu çalışmalara rastlanmamaktadır.

Bu çalışmada perlit ve sepiyolit örnekleri AHM ile modifiye edilmiş, modifikasyon sonucu yapıda meydana gelen değişimler, FT-IR spektroskopisi yöntemiyle incelenmiş; ayrıca modifiye örneklerin zeta potansiyelleri ölçülerek yüzey özelliklerinde meydana gelen değişimler tartışılmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Perlit ve Sepiyolit Örneklerinin Temini ve Hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan genleşmiş ve genleşmemiş perlit örnekleri Etibank Halıköy Maden İşletmesi Müessesesi Perlit İşletme Müdürlüğü'nden (Menderes-İzmir), α -sepiyolit ise Aktaş Lületaş Şirketinden (Alpu-Eskişehir) temin edilmiştir.

Perlit ve sepiyolit örneklerini safsızlıklardan arındırmak için % 1'lik süspansiyonları hazırlanarak mekanik karıştırıcı ile 24 saat oda sıcaklığında karıştırılmış ve daha sonra 1-2 dakika dinlendirilmeye bırakılmıştır. Bu işlemin ardından dekantasyon yöntemi ile orta kısımdaki faz, başka bir kaba aktarılmıştır. Böylece perlit ve sepiyolit örnekleri, dibe çöken safsızlıklardan arındırılmıştır. Bundan sonra orta kısımlar su trompu yardımı ile beyaz bant süzgeç kağıdından süzülüş ve bir etüvde 110 °C'de, 24 saat kurutulmuştur. Kurutulmuş örnekler daha sonra ASTM'ye uygun 150 μ m'lik elekten elenmiştir [27].

2.2. Modifikasyon İşlemleri

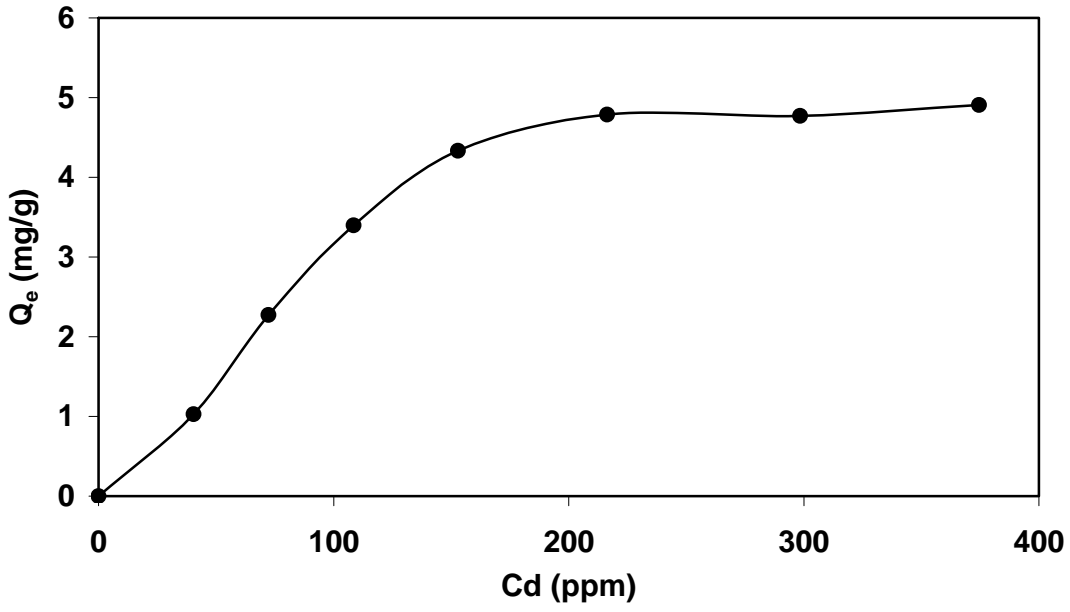
Amonyumheptamolibdat $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (Fluka 2340) kullanılarak 8155 ppm Mo içeren stok çözelti hazırlandı. Bu stok çözeltilerden seyreltme yoluyla perlit için 81,6 - 570,9 ppm'lik, sepiyolit için 600,2 - 1500,5 ppm'lik AHM çözeltileri hazırlandı ve pH'ları 3'e ayarlandı. pH'yı ayarlamak için 0,4 M HCl ve 0,4 M NaOH çözeltileri kullanıldı. pH ölçümleri için Orion 920A pH meter kullanılmıştır. Çalkalama işlemleri sabit sıcaklıkta çalkalayıcı su banyosunda gerçekleştirildi. 1 gram perlit / sepiyolit örnekleri üzerine 25 mL AHM çözeltisi eklendi. 25 ± 1 °C'de 1 saat çalkalayıcıda çalkalandı ve süzüldü. Çökelekler 16 saat kül fırınında 500 ± 10 °C' de bekletildi [36]. Başlangıç konsantrasyonundan farkı alınarak perlite ve sepiyolite tutunan molibden miktarı, ppm molibden cinsinden hesaplandı.

$$Q_e = (C_0 - C_d)V / W \quad (1)$$

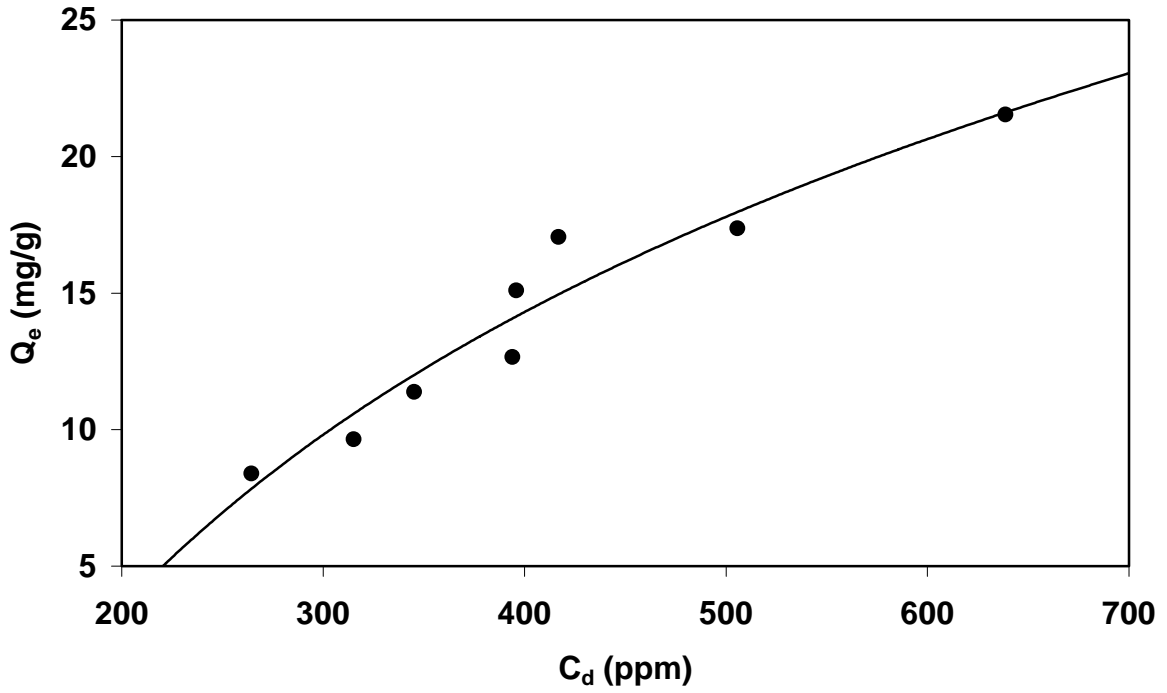
Burada; Q_e : katı yüzeyine adsorplanan AHM miktarı (mg/g), C_0 : başlangıç konsantrasyonu (ppm), C_d : denge konsantrasyonu (ppm), V : çözelti hacmi (mL), W : katı kütlesi (g)' dir.

Perlit için 81,6-570,9 ppm, sepiyolit için 600,2-1500,5 ppm aralığında AHM çözeltileri kullanılarak elde edilen adsorpsiyon sonuçları Şekil 2 ve 3' de grafik edilmiştir.





Şekil 2. AHM ile modifiye edilen genişmiş perlit örneklerinin adsorpsiyon grafiği



Şekil 3. AHM ile modifiye edilen sepiyolit örneklerinin adsorpsiyon grafiği

2.3. FT-IR Ölçümleri

Spektrofotometrik ölçümler 1,0 cm quartz hücreli ve 200-900 nm arasında ölçüm alabilen Cary 1-E UV-Vis Spectrophotometer (Varian) ile yapılmıştır.

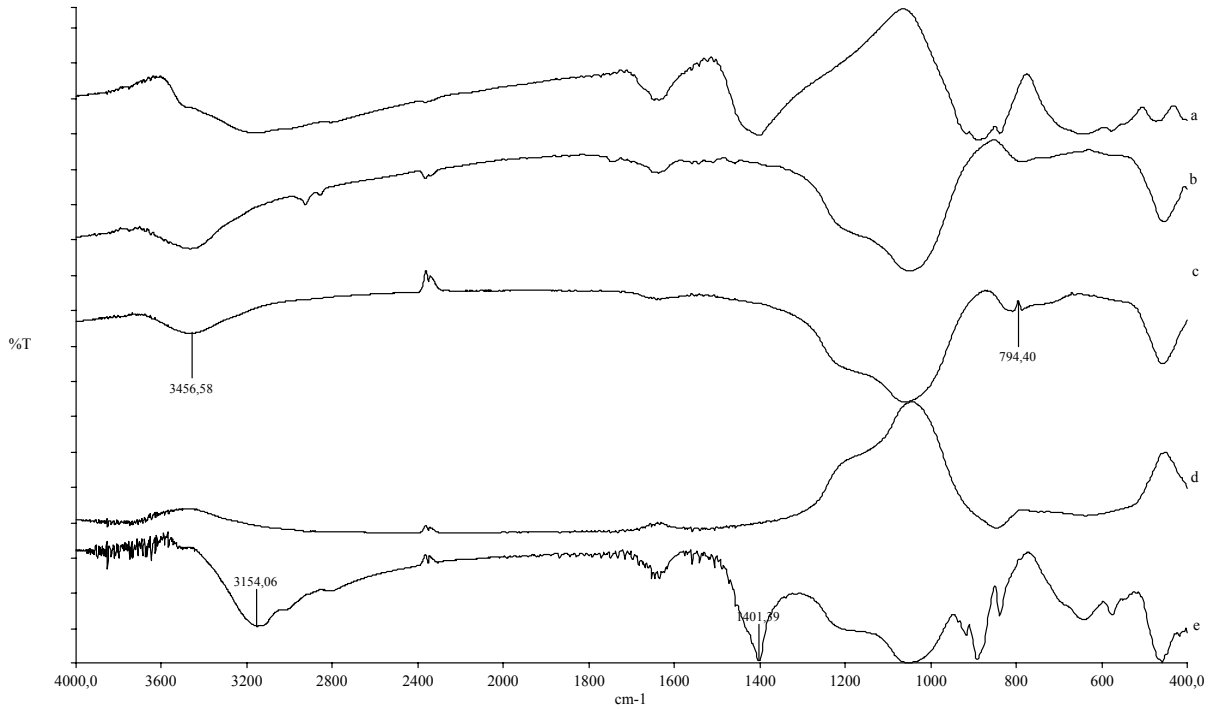
Yukarıdaki işlemler sonucu elde edilen modifiye edilmiş perlit / sepiyolit örneklerinin IR spektrumları alınarak, yüzeyde meydana gelen etkileşmeler tartışılmıştır.

IR spektrumlarına dayanarak yüzey-modifiyer etkileşmelerini yorumlayabilmek için,

- Modifikasyon işleminde kullanılan modifiyerin
- Perlit/sepiyolit örneğinin
- Modifiye örneğin
- Modifiye perlit / sepiyolit örneğinin (perlit / sepiyolit background'lu)
- Perlit / sepiyolit'in modifiyer ile mekanik karışımının

IR spektrumları alınmış ve karşılaştırma amacıyla birlikte verilmiştir.

Adsorpsiyon deneylerinde elde edilen 4,91 mg / g AHM yüklü genleşmiş perlitin IR spektrumları Şekil 4' de, AHM yüklü sepiyolitlerin IR spektrumları ise Şekil 5' de verilmektedir.



Şekil 4. AHM ile modifiye edilen genleşmiş perlit örneklerinin infrared spektrumları; a) Saf AHM, b) EP, c) AHM ile modifiye EP, d) AHM ile modifiye EP (perlit background'lu), e) EP - AHM mekanik karışımı

2. 4. Elektrokinetik Ölçümler

Zeta potansiyeli ölçümleri Zetameter 3+0 cihazı ile yapılmıştır. Cihaz voltaj ve tanecik hızını dikkate alarak taneciklerin elektroforetik mobilitelerini otomatik olarak hesaplamakta ve bunu Smoluchowski denkleminde göre zeta potansiyeline dönüştürmektedir. Bu denklem aşağıda verilmiştir:

$$\zeta = \frac{4\pi V}{D} xEM \quad (2)$$

Burada; ζ : zeta potansiyeli (mV), D: dielektrik sabiti, V: süspansiyon sıvısının viskozitesi (poise), EM: elektroforetik mobilitedir (mV / poise)

Başlangıç pH' ları 2-11 aralığında değişen 10^{-3} M NaCl çözeltilerinin içerisine 0,1 gram perlit ve 0,12 gram sepiyolit örnekleri ayrı ayrı ilave edildikten sonra 24 saat çalkalayıcı su banyosunda çalkalanarak süspansiyonların dengeye gelmesi sağlandı. Çalkalama periyodu sonunda süspansiyon büyük partiküllerin çökmesi için bekletildi. Sonra zeta potansiyeli okundu. Bunun için 20 okuma yapıldı ve bunların ortalamaları alındı. Son pH' ları okundu. Son pH' lara karşı zeta potansiyeli değerleri grafik edildi.

3. TARTIŞMA VE SONUÇ

3.1. İnfrared Spektrumları

Silika yüzeylerindeki özelliklerin değişimlerini araştırmada kullanılan yöntemlerden biri infrared spektroskopisidir. Perlitin geliştirilmesi ve perlit ve sepiyolit amonyumheptamolibat ile modifikasyonu sırasında yapıda meydana gelen değişiklikler IR spektrumlarına dayanılarak tartışılacaktır. Çizelge 3' de, kil minerallerine ait titreşim türlerinin özellikleri ve dalga boyu değerlerinin verilmiştir [37, 38].

3.1.1. AHM ile Modifiye Edilen Perlit ve Sepiyolit Örneklerinin IR Spektrumları

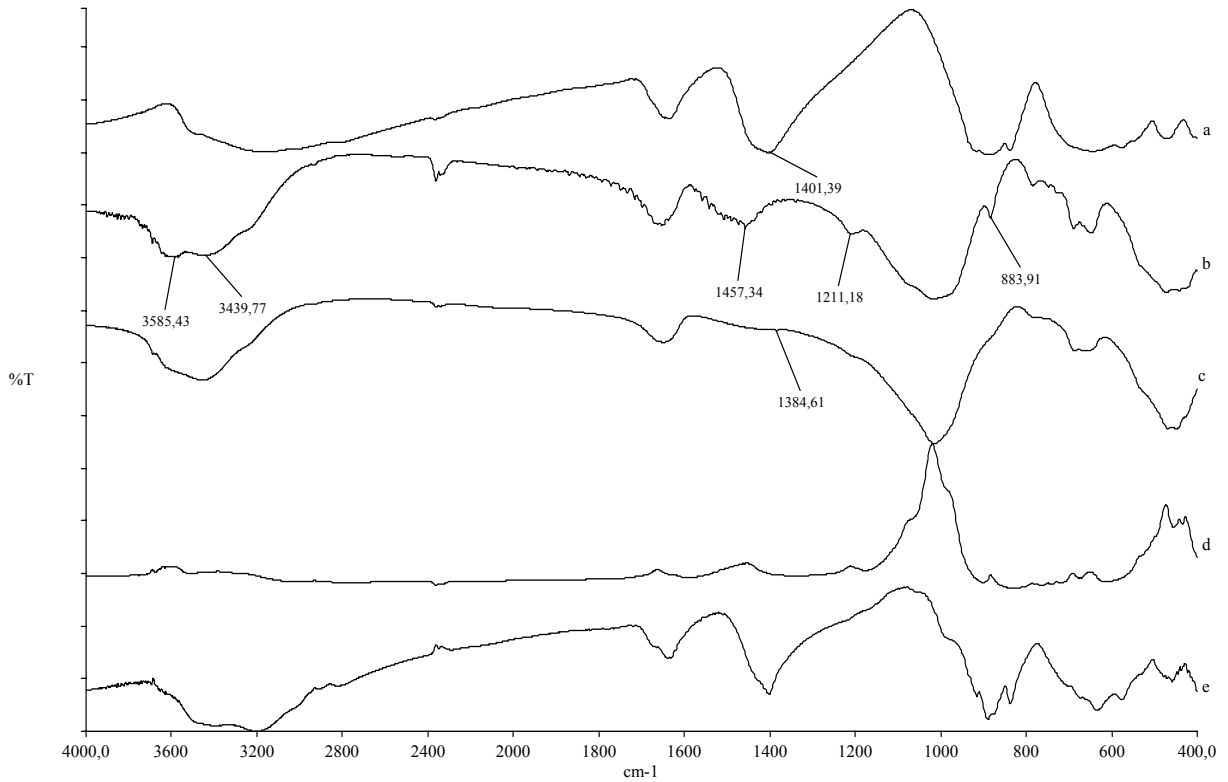
AHM ile modifiye edilen perlit örneklerinin IR spektrumları Şekil 4' de görülmektedir. Modifiye genişmiş perlit örneğinde 794 cm^{-1} de gözlenen pikin (Şekil 4c) modifikasyonun gerçekleştiğini gösterdiği düşünülmektedir. Çünkü bu pik genişmiş perlitin IR spektrumunda (Şekil 4b) bulunmamaktadır. Mekanik karışımda (Şekil 4e) 3154 cm^{-1} de gözlenen -OH piki, modifiye perlitte 3456 cm^{-1} de gözlenmekte, ayrıca saf AHM' de (Şekil 4a) 3159 cm^{-1} da gözlenen pik, mekanik karışımda da geniş olarak görülmektedir. 1401 cm^{-1} deki piklerin modifiye örnekte (Şekil 4c) gözlenememesi modifikasyon esnasında AHM' nin molekül yapısında değişiklikler olabileceğini düşündürmektedir.

Çizelge 3. Kil minerallerinin titreşim türleri ve bölgeleri

Titreşim türü	Bölge	Pik özelliği
Yüzey hidroksil grupları	$3750-3000 \text{ cm}^{-1}$	geniş band
Serbest yada izole edilmiş hidroksil	$3720 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$	Band
Hidrojen bağı yapmış olan hidroksil grupları	$3660 \pm 90 \text{ cm}^{-1}$	Band
Adsorbe edilmiş suyun hidroksil grubu	$3520 \pm 200 \text{ cm}^{-1}$	Band
Si-H	$2050-2550 \text{ cm}^{-1}$ ve $1010-700 \text{ cm}^{-1}$	Band
Si-O titreşimleri	$1250-800 \text{ cm}^{-1}$	Pik
Hidroksil eğilme frekansı ve fiziksel olarak adsorplanmış su	1650 cm^{-1}	Pik

Al-O-Al grupları	900-850 cm ⁻¹	Band
Serbest silikat grupları	795 cm ⁻¹	Pik
Si-O-Al titreşimleri	790-750 cm ⁻¹	Band
Al-O titreşimleri	630 cm ⁻¹	Pik
Si-O titreşimleri	1400 cm ⁻¹ ve 525 cm ⁻¹	Pik
Si-O-Al iskelet titreşimleri	540-420 cm ⁻¹	Band
Mg ₃ OH'in OH gerilme titreşimleri	3718 – 3680 cm ⁻¹	Band
Si-OH grubunun OH gerilme titreşimi	3719 cm ⁻¹	Pik
Zeolitik suyu temsil eden ve oktahedral tabakadaki magnezyuma koordine olmuş bağlı su	3520-1400 cm ⁻¹	Pik
Bağlı suyun varlığı	1625 cm ⁻¹ ve 530 cm ⁻¹	bandlar
Tetrahedral tabakadaki Si-O-Si gruplarının içindeki Si-O gerilimi	1020 cm ⁻¹	keskin bant
Simetrik ve asimetrik NH ₂ bantları	3278 ve 3380 cm ⁻¹	geniş pik
Si-CH ₃ grupları	1275-1260 cm ⁻¹ ve 880-760 cm ⁻¹	geniş band
C-H	2900-3200 cm ⁻¹	geniş band
Si-Cl	1400-1450 cm ⁻¹	pik
NH ₂	3450-3000	band

Sepiyolitın AHM ile modifiye edilmesiyle elde edilen örneklerin IR spektrumları, Şekil 5' de verilmiştir. Saf sepiyolitın IR spektrumunda (Şekil 5b) bulunan 3439 - 3585 cm⁻¹ ve 1457 cm⁻¹' deki pikler modifikasyondan sonra (Şekil 5c) yok olmaktadır. Burada yapıdan suyun uzaklaşması sebep olarak gösterilebilir. Aynı sebepten 1211 ve 883 cm⁻¹' de gözlenen pikler de yok olmaktadır. Ayrıca modifiye örneğin IR spektrumunda (Şekil 5c) 1384 cm⁻¹' de sepiyolitte olmayan bir pik gözlenmekte, bu pikin saf AHM' nin (Şekil 5a) 1401 cm⁻¹' de bulunan oktahedral tabakada magnezyuma koordine olmuş bağlı su pikinin belli oranda kaymasıyla ortaya çıkabilir. Mekanik karışım örneğinin (Şekil 5e) IR spektrumları da bu görüşleri desteklemektedir.



Şekil 5. AHM ile modifiye edilen sepiyolit örneklerinin infrared spektrumları; a) Saf AHM, b) Sepiyolit, c) Modifiye Sepiyolit, d) Modifiye Sepiyolit (sepiyolit background'lu), e) Sepiyolit - AHM mekanik karışımı

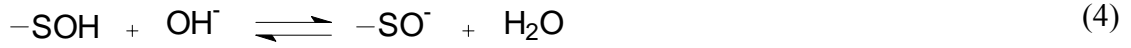
3.2. Perlit ve Sepiyolit'in Zeta Potansiyeli Ölçümleri

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.

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) kation veya anyonların tercihli adsorpsiyonu, iii) polielektrolitlerin adsorpsiyonu, iv) kation ve anyonların izomorfik yer değiştirmeleri ve v) son olarak 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.

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 [39,40].





(3) denklemi IEP'nin altındaki pH'larda (4) denklemi IEP'nin üstündeki pH'larda meydana gelmektedir. IEP'de ise

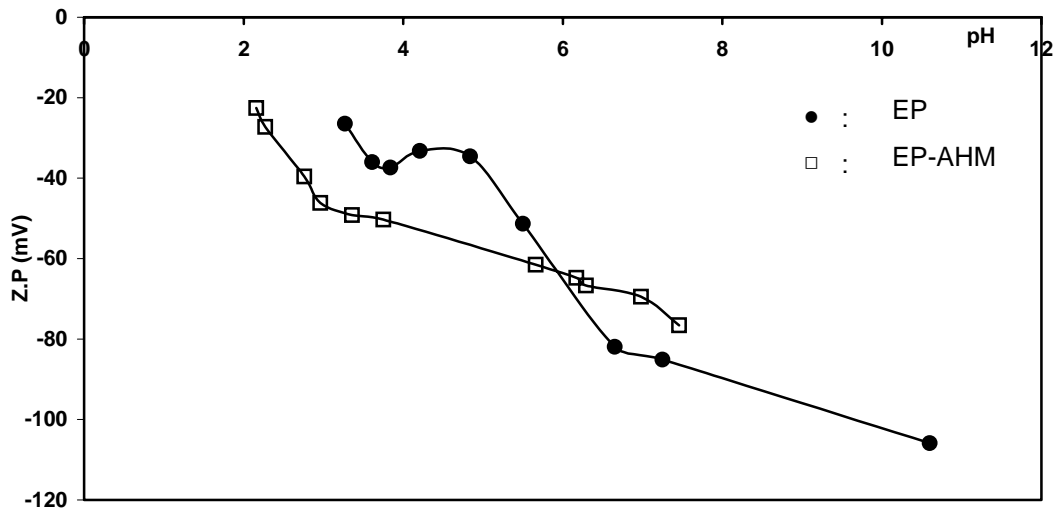
$$[-\text{SOH}_2^+] = [-\text{SO}^-] \quad (5)$$

(5) 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.

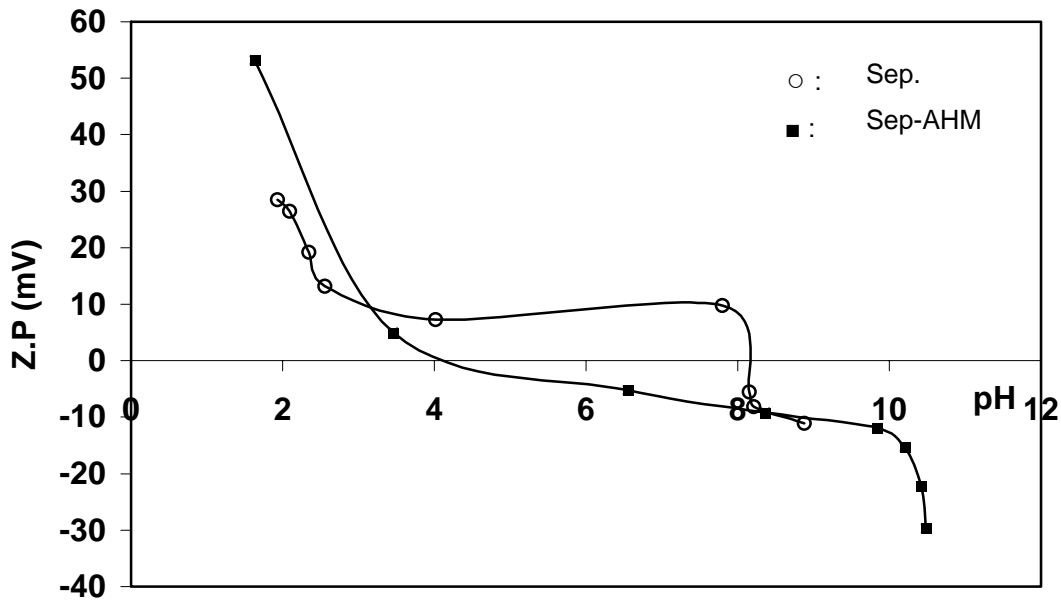
3.2.1. AHM ile Modifiye Edilmiş Perlit ve Sepiyolit Örneklerinin Zeta Potansiyeli Ölçümleri

Şekil 6'da görüldüğü gibi genişmiş perlit (EP)'in AHM ile modifiye edilmiş örneklerinin zeta potansiyelleri, incelenen pH aralığının tümünde negatiftir. Modifikasyon işlemlerinde pH'ı 3'e ayarlanan AHM çözeltileriyle katı örnekler muamele edilmiş, daha sonra katı kısım süzülerek 500 °C'de 16 saat süre ile kül fırınında bekletilmiştir. Bu işlemler sonrasında katı örneklerin yüzeyine adsorplanması muhtemel NH₄⁺ iyonlarının NH₃ şeklinde uzaklaştığı, MoO₄⁻ iyonlarının da MoO₃'e dönüştüğü düşünülmektedir. Bu durumda yüzey yükünün işaretinde değişmeye neden olacak önemli yapısal değişikliklerin olmadığı anlaşılmaktadır. Oluşan MoO₃ grupları nedeniyle de modifiye örneklerin yüzeyi, orijinal örneklere göre daha negatif hale gelmektedir.

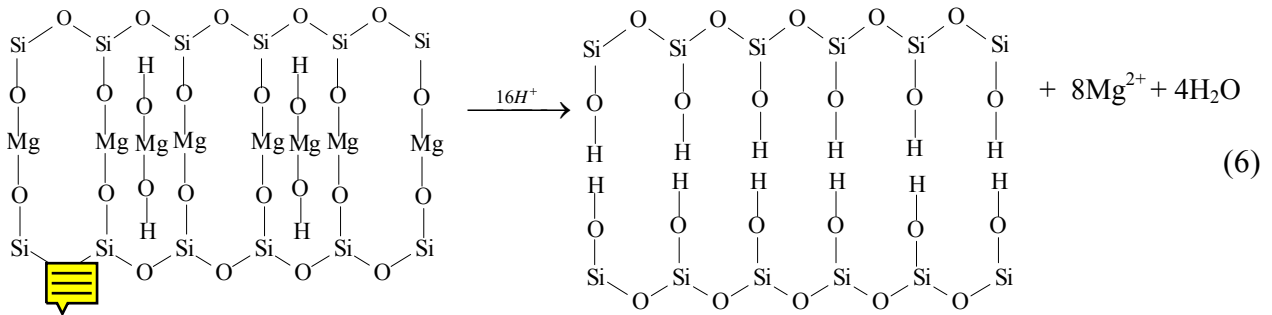


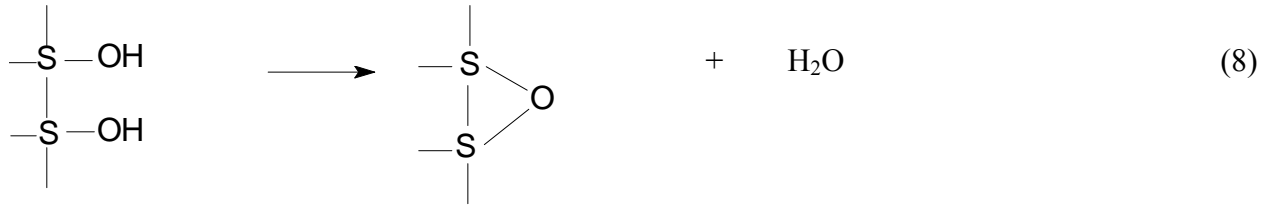
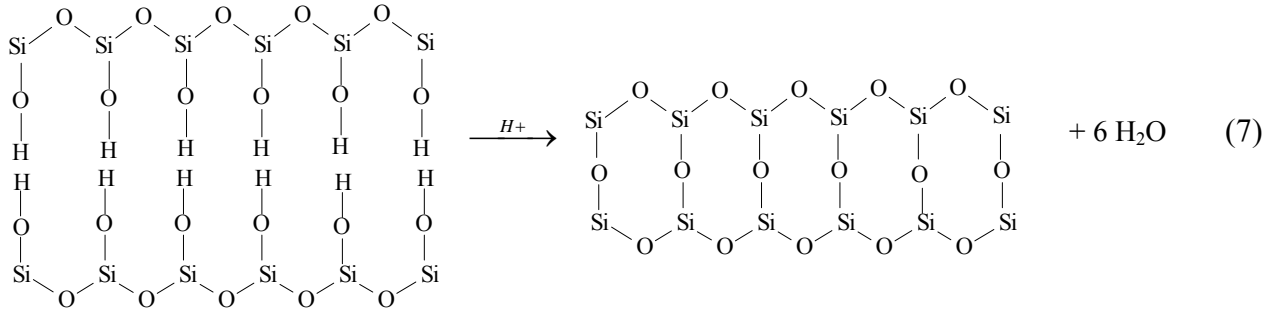
Şekil 6. Genleşmiş (EP) ve modifiye genişmiş perlit (EP-AHM) örneklerinin zeta potansiyeli üzerine pH'nın etkisi

Sepiyolit, pH 8,1 civarında IEP değerine sahip olup, pH_{IEP} ' nin altındaki pH' larda pozitif, pH_{IEP} ' nin üstündeki pH' larda ise negatif zeta potansiyeli değerleri göstermektedir (Şekil 7). Sepiyolit' in AHM ile modifikasyonundan elde edilmiş örneklerin zeta potansiyelleri incelendiğinde, $pH < 4$ iken pozitif zeta potansiyeli değerlerine sahip olduğu, pH 4 civarında yüzey yükünün sıfır olduğu ve daha yüksek pH' larda negatif zeta potansiyelleri gösterdiği anlaşılmaktadır. AHM ile modifikasyon işlemleri, pH 3' de yapılmış ve $500^{\circ}C$ ' de 16 saat süre kalsine edilmiştir. Bu işlemler sırasında, 6-9 denklemlerine göre, yapıdaki OH gruplarında azalma meydana gelmesi [9] ve yapıya girdiği düşünülen MoO grupları nedeniyle yüzey özelliğinin değiştiği anlaşılmaktadır.

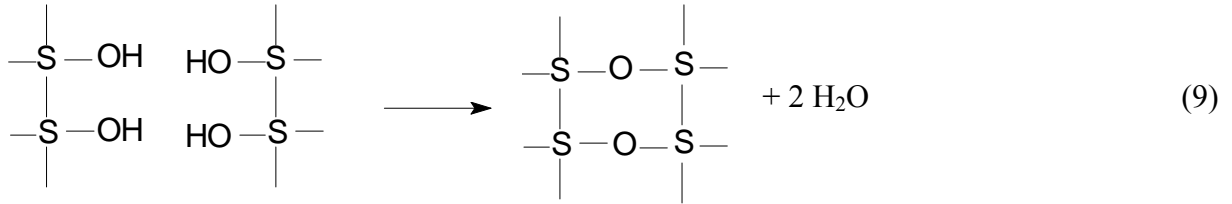


Şekil 7. Modifiye sepiyolit örneklerinin zeta potansiyeli üzerine pH'nın etkisi





veya



4. SONUÇLAR

Amonyumheptamolibdat ile perlit ve sepiyolit örneklerinin yüzey özellikleri değişmektedir. FT-IR incelemeleri, yüzey OH gruplarının azaldığını ve yüzeyin daha negatif hale geldiğini göstermektedir. AHM ile modifiye edilmiş perlit örneklerinin MoO_4^- oluşumu nedeniyle, zeta potansiyeli daha negatif hale gelmektedir. Modifikasyon sonucunda sepiyolitın pH_{IEP} değeri 4 civarına düşmektedir.

Teşekkür : Bu çalışma Balıkesir Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2002/10 nolu proje olarak desteklenmiştir. Balıkesir Üniversitesi Rektörlüğüne ve Zeta potansiyeli ölçümleri için BAÜ Temel Bilimler Araştırma ve Uygulama Merkezine (BÜTAM) teşekkür ederim.

5. KAYNAKLAR

- [1] Doğan, M., Sulu ortamda perlit'in yüzey yükünün ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, **Doktora Tezi**, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2001).
- [2] Chestermen, C. W., **Industrial minerals and rocks**, 4th Ed., AIME and Pet. Eng., New York, p. 927-934 (1975).
- [3] Harben, P. W., and Bates, R. L., **Metal Bulletin Plc**. 184-189, London, (1990).

- [4] Doğan, M., Cumaovası perlitinin bazı fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi, **Yüksek Lisans Tezi**, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (1997).
- [5] Yılmaz, S., and Yücel, H., **Minerals Engineering**, 14, No. 11, 1545-1548 (2001).
- [6] Erdem, E., **Tr. J. Chemistry**, 21, 209-214 (1997).
- [7] Akın-Öktem, G., Tinçer, T., **J. Materials Science**, 28, 6313-6317 (1994).
- [8] Alkan, M., Doğan, M., Perlite surfaces, in “Encyclopedia of Surface and Colloid Science”, Ed. Arthur T. Hubbard, Marcel Dekker, Inc., 3945-3958, New York, (2002).
- [9] Sabah, E., Çelik, M. S., Sepiyolit oluşumu, özellikleri, kullanım alanları, İnci Ofset, Afyon. (1998).
- [10] Vicente Rodriguez, M. A., Lopez Gonzales, J. D. And Banares Munoz, M. A., **Clay Minerals**, 29, 361-367 (1994).
- [11] Sariiz, K., Nuhoglu, İ., Endüstriyel ham madde yatakları ve madenciliği, Anadolu Üniversitesi Yayınları, No. 636, 338-343, Eskişehir, (1992).
- [12] Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, Endüstriyel ham maddeler alt komisyonu. Diğer Endüstri Mineralleri Çalışma Grubu Raporu. Cilt 1, 5, (1996).
- [13] DPT-VI. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Endüstri Mineralleri, ÖİK Raporu, (1996).
- [14] Nagy, B., Bradley, F. W., **Am. Mineral**, 40, 885 (1955).
- [15] Blanca, C., Jesus, M., Jose-Maria, S., Eduardo, R. H., **Applied Clay Science**, 18, 245 (2001).
- [16] Faramawy, S., El-Fadly, A. M., El-Naggar, A. Y., Youssef, A. M., **Surface Coatings Technology**, 90, 53-63 (1997).
- [17] Kısıselev, A. V. And Yashin, YA. J., Gazo-Adsorbtsionnoya Khromatografiya, Nauka, Moscow, (1967).
- [18] Lebeda, R., **Wiadomości Chemiczne**, 30, 677 (1976).
- [19] Vrancken, K. C., Voort, P. Van Der., Grobet, P, J., and Vansant, E. F., **J. Coll. Interface Sci.**, 170, 71-77 (1995).
- [20] Lebeda, R., Mendyk, E., **J. Thermal Analys**, 25, 449-462 (1982).
- [21] Braggs, B., Fornasiero, D., Ralston, J., and Smart, R. S., **Clays and Clay Minerals**, 42 (2), 123-136 (1994).
- [22] Koopal, L. K., Riemsdijk, W. H. V., Roffey, M. G., **J. Coll. Interface Sci.**, 118 (1), 117-135 (1987).
- [23] Sprycha, R., **J. Coll. Interface Sci.**, 127(1), 12-25 (1989).
- [24] Sprycha, R., **J. Coll. Interface Sci.**, 127(1), 1-10 (1989).
- [25] Sprycha, R., **J. Coll. Interface Sci.**, 110(1), 278-281 (1986).
- [26] Houchin, M.R., and Warren, L.J., **J. Coll. Interface Sci.**, 100(1), 278-286 (1984).
- [27] Alkan, M., Doğan, M., **J. Coll. Interface Sci.**, 207, 90-96, (1998).
- [28] Doğan, M., Alkan, M., **Chemosphere**, 50, 517-528 (2003).
- [29] Alkan, M., Doğan, M., **J. Coll. Interface Sci**, 243, 280-291 (2001).
- [30] Doğan, M., Alkan, M., Onganer, Y., **Water, Air, Soil Pollution**, 120, 229-248 (2000).
- [31] Mathialagan, T., and Viraraghavan, T., **J. Hazardous Materials B**, 94, 291-302 (2002).
- [32] Sabah, E., Turan, M., Çelik, M. S., **Water Research**, 36, 3957-3964 (2002).
- [33] Ünal, H. İ., Erdoğan, B., **Applied Clay Science**, 12, 419-429 (1998).
- [34] Akyüz, S., Akyüz, T., **J. Coll. Interface Sci**, 46, 51-55 (2003).
- [35] Mohamed, M. M., **Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering**

- Aspects**, 108, 39-48 (1996).
- [36] Kara, D., Toprakta toplam fosforun tayininde uygun yöntemin araştırılması, **Yüksek Lisans Tezi**, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (1996).
- [37] Karakaş,R., Modification of Perlite by Na₂CO₃ for thin layer chromatographic adsorbent. **Ph. D. Thesis**, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, (1996).
- [38] Olejnik,S., Aylmore, L. A. G., Posner, A. M., and Quirk, J. P., **J. Phys. Chem.**, 72, 241 (1968).
- [39] Gülgönül, İ., Bor minerallerinin flotasyonunda şlamın etki mekanizması, **M. Sc. Tezi**, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (1995).
- [40] Alkan, M., Doğan, M., “Encyclopedia of Surface and Colloid Science”, Ed. Arthur T. Hubbard, Marcel Dekker, Inc., 5014-5026, New York, (2002).