

**HETEROHALKALI AROMATİK BİLEŞİKLERİN
DOĞAL KİLLERE ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

Bilge ERDEM
Doktora Tezi

Kimya Anabilim Dalı
Ocak 2010

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje no: 061027**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Bilge ERDEM'in “**Heterohalkalı Aromatik Bileşiklerin Doğal Killere Adsorpsiyonunun İncelenmesi**” başlıklı **Kimya** Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi, 17.12.2009 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Doç. Dr. A. SAFA ÖZCAN	
Üye :	Prof. Dr. ERTUĞRUL YÖRÜKOĞULLARI	
Üye :	Prof. Dr. HAYRETTİN TÜRK	
Üye :	Prof. Dr. FERHAT KARA	
Üye :	Yard. Doç. Dr. NECMETTİN CANER	

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

Enstitü Müdürü

ÖZET**Doktora Tezi****HETEROHALKALI AROMATİK BİLEŞİKLERİN DOĞAL
KİLLERE ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ****Bilge ERDEM****Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı****Danışman: Doç. Dr. A. Safa ÖZCAN
2010, 184 sayfa**

Bu çalışmada, çevre kirliliği yaratan ve kanserojen etkiye neden olduğu bilinen dört farklı heterohalkalı aromatik bileşiğin sulu ortamdan adsorpsiyon yöntemiyle giderimi araştırılmıştır. Adsorban olarak doğal bentonit, doğal sepiyolit ve bunların bazı yüzey aktif maddelerle modifikasyonu sonucunda elde edilen organo-killer kullanılmış; her bir bileşiğin adsorpsiyonu için uygun adsorbanlar belirlenmiştir. En yüksek adsorpsiyon miktarları; kinolin (Q), 8-hidroksikinolin (8HQ) ve benzo-*s*-tiazol (BT) için doğal bentonit, dibenzofuran (DBF) için ise heksadesiltrimetilamonyum (HDTMA) bromür ile modifiye edilmiş doğal bentonit (HDTMA-bentonit) ile elde edilmiştir. Doğal bentonit üzerine Q, 8HQ ve BT; HDTMA-bentonit üzerine DBF adsorpsiyonu pH, süre ve sıcaklığa bağlı olarak incelenmiş, deneysel veriler kullanılarak adsorpsiyonun kinetik, izoterm ve termodinamik parametreleri çıkartılmıştır. Adsorpsiyon kinetiğini ve adsorpsiyon dengesini belirlemek amacıyla Lagergren-birinci-derece, yalancı-ikinci-derece ve partikül içi difüzyon modelleri ile Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri deneysel verilere uygulanmıştır. Adsorpsiyon süreci için aktivasyon enerjisi, serbest enerji, entalpi ve entropi değişimleri belirlenmiştir. Kullanılan adsorbanların tekrar kullanılabilirliklerinin araştırılması için desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca doğal bentonitin HDTMA ile modifikasyonunun ve adsorpsiyon sürecinin aydınlatılması amacıyla FTIR, XRD, BET, TG ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Heterohalkalı aromatik bileşik; Adsorpsiyon; Kil; Organo-kil; Karakterizasyon; Kinetik; İzoterm; Termodinamik

ABSTRACT**Ph.D Dissertation****INVESTIGATION OF THE ADSORPTION OF HETEROCYCLIC
AROMATIC COMPOUNDS ONTO NATURAL CLAYS****Bilge ERDEM****Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemistry Program****Supervisor: Assoc. Prof. Dr. A. Safa ÖZCAN
2010, 184 pages**

In this research, the removal of four heterocyclic compounds, which are known as pollutants for the environment and cancerogenic, from aqueous solutions by using the adsorption method was investigated. Natural bentonite, natural sepiolite and organo-clays obtained by the modification of these natural clays by some of the surfactants were used as adsorbents and suitable adsorbents were determined for each compound. The maximum adsorption amounts were obtained with natural bentonite for quinoline (Q), 8-hydroxyquinoline (8HQ) and benzothiophene (BT), and with natural bentonite modified with hexadecyltrimethylammonium (HDTMA) bromide (HDTMA-bentonite) HDTMA-bentonite for dibenzofuran (DBF). The adsorption of Q, 8HQ and BT onto natural bentonite and DBF onto was investigated by means of pH, time and temperature and adsorption kinetic, isotherm and thermodynamic parameters were calculated by using experimental data. Lagergren-first-order, pseudo-second-order and intraparticle diffusion kinetic models and Langmuir and Freundlich isotherm models were applied to the experimental data to obtain adsorption kinetics and adsorption equilibrium. The activation energy, the changes in free energy, enthalpy and entropy were determined. The desorption studies were carried out to have an information about the reusability of the adsorbents. The characterization studies were also done by using FTIR, XRD, BET, TG and elemental analysis to identify the adsorption processes and the modification of natural bentonite with HDTMA.

Keywords; Heterocyclic aromatic compound; Adsorption; Clay; Organo-clay; Characterization; Kinetics; Isotherm; Thermodynamics

TEŞEKKÜR

Doktora öğrenimimin her aşamasında sabrını ve anlayışını benden esirgemeyen, özellikle tez sürecinde değerli önerileriyle beni yönlendiren, birikimlerini benimle paylaşmaktan kaçınmayan danışmanım Sayın Doç. Dr. A. Safa ÖZCAN'a,

Tez çalışmalarım sırasında her zaman bilgi ve yardımlarıyla bana destek olan hocam Sayın Doç. Dr. Adnan ÖZCAN'a,

Tez İzleme Komitemde yer alarak beni destekleyen ve değerli önerileriyle tezime katkıda bulunan hocalarım Sayın Prof. Dr. Hayrettin TÜRK'e ve Sayın Prof. Dr. Ferhat KARA'ya,

Doktora tez çalışmam sırasında Kimya Bölümü ve Fen Fakültesi olanaklarından faydalanmamı sağlayan Kimya Bölüm Başkanlığı'na ve Fen Fakültesi Dekanlığı'na,

Bu çalışmanın yapılabilmesi için proje desteği sağlayan üniversitemiz Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyon Başkanlığı'na,

Nezaket göstererek tez savunma jürimde yer alan değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI ve Sayın Yard. Doç. Dr. Necmettin CANER'e,

Tez çalışmalarım süresince yardım ve destekleriyle yanımda olan sevgili arkadaşlarım Özer GÖK, Yasemin SÜZEN, Deniz HÜR, R. Sulhi ÖZKÜTÜK Emel ERMİŞ, Filiz YILMAZ başta olmak üzere tüm arkadaşlarıma,

Manevi destekleriyle her zaman yanımda olan aileme,

En önemlisi de her an sevgi ve destekleriyle bana huzur ve mutluluk veren sevgili eşim ve canım oğluma...

En içten teşekkür ve sevgilerimi sunarım.

Bilge ERDEM

Ocak 2010

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI	1
2. KONU İLE İLGİLİ ÖNCEDEN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR	3
3. HETEROHALKALI AROMATİK BİLEŞİKLER	11
3.1. Kinolin	14
3.2. 8-Hidroksikinolin	16
3.3. Benzotiyofen	19
3.4. Dibenzofuran	20
4. ADSORPSİYON.....	22
4.1. Adsorpsiyonun Sınıflandırılması	22
4.1.1. Fiziksel adsorpsiyon	23
4.1.2. Kimyasal adsorpsiyon	23
4.1.3. Değişim adsorpsiyonu	24
4.1.4. Spesifik adsorpsiyon	24
4.2. Çözültiden Adsorpsiyon	24
4.3. Adsorban Özellikleri	27
4.4. Adsorpsiyon İzotermi	28
4.4.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi	29
4.4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi	33
4.4.3. BET adsorpsiyon izotermi	34
4.4.4. Dubunin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi	35
4.5. Adsorpsiyon Kinetiği	36
4.5.1. Dış kütle transferi modeli	37

4.5.2. Partikül içi difüzyon modeli	38
4.5.3. Lagergren-birinci-dereceden kinetik modeli	40
4.5.4. Yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli	40
4.5.5. Elovich kinetik modeli	41
4.6. Adsorpsiyon Termodinamiği	42
5. KİLLER	44
5.1. Kil Minerallerinin Genel Yapısı	44
5.2. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması	47
5.2.1. Amorf yapıdaki kil mineralleri	48
5.2.2. Kristal yapıdaki kil mineralleri	48
5.2.2.1. İki tabakalı olanlar	48
5.2.2.2. Üç tabakalı olanlar	48
5.2.2.3. Karışık tabakalı olanlar	51
5.2.2.4. Zincir yapıda olanlar	51
5.3. Bentonit	51
5.4. Sepiyolit	55
5.5. Katyon Değişim Kapasitesi (KDK)	57
5.6. Killerin Modifikasyonu	60
5.7. Killerin Karakterizasyonunda Kullanılan Bazı Yöntemler	61
5.7.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	61
5.7.2. X-ışınları kırınımı (XRD) yöntemi	61
5.7.3. Termogravimetrik analiz (TGA)	62
5.7.4. BET yüzey analizi	64
5.7.5. Elementel analiz	65
5.7.6. Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR)	65
5.7.7. Zeta potansiyeli ölçümleri	66
6. DENEYSEL BÖLÜM	67
6.1. Deneylerde Kullanılan Heterohalkalı Aromatik Bileşikler (HAB) ...	67
6.2. Deneylerde Kullanılan Adsorbanlar	68
6.3. Doğal Bentonit ve Sepiyolit'in KDK'sının Belirlenmesi	69
6.4. Organo-killerin Hazırlanması	70
6.5. Killerin Bileşimi ve Karakterizasyonu	70

6.5.1. EDX analizleri	70
6.5.2. XRD analizleri	70
6.5.3. Elementel analizler	71
6.5.4. BET analizleri	71
6.5.5. FT-IR analizleri	71
6.5.6. Termogravimetrik (TG) analizler.....	72
6.5.7. Zeta potansiyeli ölçümleri	72
6.6. HAB'lar için Kalibrasyon Grafiklerinin Oluşturulması	73
6.7. Adsorpsiyon Deneylelerinin Yapılışı	73
6.8. Desorpsiyon Deneylelerinin Yapılışı	75
7. SONUÇ VE TARTIŞMA	76
7.1. Doğal Bentonit ve HDTMA-bentonitin Karakterizasyonu	76
7.1.1. Doğal bentonitin kimyasal bileşimi	76
7.1.2. XRD analizleri	76
7.1.3. Elementel analiz	78
7.1.4. BET analizleri	78
7.1.5. FT-IR analizleri	79
7.1.6. TG analizleri	79
7.1.7. Zeta potansiyeli ölçümleri	80
7.2. Kinolin Adsorpsiyonu	81
7.2.1. Kinolin adsorpsiyonu için adsorban taraması	81
7.2.2. Doğal bentonit üzerine kinolin adsorpsiyonu	82
7.2.2.1. Adsorpsiyonun pH ile değişimi ve zeta potansiyel ölçümleri	82
7.2.2.2. Kinolinin adsorpsiyon kinetiği	83
7.2.2.3. Kinolinin adsorpsiyon izotermeleri	88
7.2.2.4. Kinolinin adsorpsiyon termodinamiği	91
7.2.2.5. Kinolin için desorpsiyon çalışmaları.....	94
7.3. 8-Hidroksikinolin Adsorpsiyonu	95
7.3.1. 8-Hidroksikinolin adsorpsiyonu için adsorban taraması	95
7.3.2. Doğal bentonit üzerine 8-hidroksikinolin adsorpsiyonu	95

7.3.2.1.	Adsorpsiyonun pH ile değişimi ve zeta potansiyel ölçümleri	95
7.3.2.2.	8-Hidroksikinolinin adsorpsiyon kinetiği	97
7.3.2.3.	8-Hidroksikinolinin adsorpsiyon izotermeleri	102
7.3.2.4.	8-Hidroksikinolinin adsorpsiyon termodinamiği ...	105
7.3.2.5.	8-Hidroksikinolin için desorpsiyon çalışmaları	107
7.4.	Benzotiyofen Adsorpsiyonu	109
7.4.1.	Benzotiyofen adsorpsiyonu için adsorban taraması	109
7.4.2.	Doğal bentonit üzerine benzotiyofen adsorpsiyonu	110
7.4.2.1.	Adsorpsiyonun pH ile değişimi ve zeta potansiyel ölçümleri	110
7.4.2.2.	Benzotiyofenin adsorpsiyon kinetiği	112
7.4.2.3.	Benzotiyofenin adsorpsiyon izotermeleri	116
7.4.2.4.	Benzotiyofenin adsorpsiyon termodinamiği	119
7.4.2.5.	Benzotiyofen için desorpsiyon çalışmaları	122
7.5.	Dibenzofuran Adsorpsiyonu	123
7.5.1.	Dibenzofuran adsorpsiyonu için adsorban taraması	123
7.5.2.	HDTMA-bentonit üzerine dibenzofuran adsorpsiyonu	124
7.5.2.1.	Doğal bentonit ve HDTMA-bentonit üzerine dibenzofuran adsorpsiyonunun pH ile değişimi ve zeta potansiyel ölçümleri.....	124
7.5.2.2.	Dibenzofuranın adsorpsiyon kinetiği	125
7.5.2.3.	Dibenzofuranın adsorpsiyon termodinamiği	130
7.6.	Karakterizasyon	132
7.6.1.	XRD analizleri	132
7.6.2.	BET analizleri	133
7.6.3.	FT-IR analizleri	134
7.6.4.	TG analizleri	135
7.7.	Sonuç	137
KAYNAKLAR		142
Ek-1 XRD Spektrumları		156
Ek-2 BET Grafikleri		160

Ek-3	FT-IR Spektrumları	164
Ek-4	TG ve DTG Eğrileri	176
Ek-5	Zeta Potansiyeli Ölçümleri	182

ŞEKİLLER DİZİNİ

3.1.	Bazı heterohalkalı aromatik bileşikler	12
3.2.	Benzopiridinler	14
3.3.	Kinolin molekülünün rezonans yapıları	15
3.4.	8-Hidroksikinolinin konformasyon yapıları	17
4.1.	Genel adsorpsiyon izoterm tipleri	29
4.2.	Yüzey adsorpsiyon kinetiğinin şematik gösterimi	37
5.1.	(a) Tek bir silika tetrahedral yapı, (b) Tetrahedral tabaka (c) Tek bir oktahedral yapı ve (d) Oktahedral tabaka	45
5.2.	Kil minerallerinin genel tabaka yapısı	46
5.3.	Bazı kil minerallerinin yapısı	50
5.4.	BET izoterm tipleri	64
6.1.	Kullanılan HAB'ların molekül şekilleri ve boyutları	68
7.1.	Doğal bentonit için XRD spektrumu	77
7.2.	HDTMA katyonunun şematik gösterimi	78
7.3.	Doğal bentonit üzerine kinolin adsorpsiyonunun pH ile değişimi	82
7.4.	Kinolinin farklı sıcaklıklarda doğal bentonit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi	84
7.5.	Farklı sıcaklıklarda doğal bentonit üzerine kinolin adsorpsiyonunun Lagergren-birinci-dereceden kinetiği	85
7.6.	Farklı sıcaklıklarda doğal bentonit üzerine kinolin adsorpsiyonunun yalancı-ikinci-dereceden kinetiği	86
7.7.	Farklı sıcaklıklarda doğal bentonit üzerine kinolin adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon grafiği	86
7.8.	Doğal bentonit üzerine kinolin adsorpsiyonunun derişimle değişimi ..	89
7.9.	Doğal bentonit üzerine kinolin adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi	90
7.10.	Doğal bentonit üzerine kinolin adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi	90
7.11.	Doğal bentonit üzerine kinolin adsorpsiyonuna ait Arrhenius grafiği	92

7.12.	Doğal bentonit üzerine kinolin adsorpsiyonuna ait van't Hoff grafiği	93
7.13.	Doğal bentonit üzerine kinolinin adsorpsiyon/desorpsiyon döngüleri	94
7.14.	Doğal bentonit üzerine 8-hidroksikinolin adsorpsiyonunun pH ile değişimi	96
7.15.	Farklı sıcaklıklarda doğal bentonit üzerine 8-hidroksikinolin adsorpsiyonunun zamanla değişimi	98
7.16.	Farklı sıcaklıklarda doğal bentonit üzerine 8-hidroksikinolin adsorpsiyonunun Lagergren-birinci-dereceden kinetiği	99
7.17.	Farklı sıcaklıklarda doğal bentonit üzerine 8-hidroksikinolin adsorpsiyonunun yalancı-ikinci-dereceden kinetiği	100
7.18.	Farklı sıcaklıklarda doğal bentonit üzerine 8-hidroksikinolin adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon grafiği	100
7.19.	Doğal bentonit üzerine 8-hidroksikinolin adsorpsiyonunun derişimle değişimi	103
7.20.	Doğal bentonit üzerine 8-hidroksikinolin adsorpsiyonuna ait Langmuir adsorpsiyon izotermi	104
7.21.	Doğal bentonit üzerine 8-hidroksikinolin adsorpsiyonuna ait Freundlich adsorpsiyon izotermi	104
7.22.	Doğal bentonit üzerine 8-hidroksikinolin adsorpsiyonuna ait Arrhenius grafiği	106
7.23.	Doğal bentonit üzerine 8-hidroksikinolin adsorpsiyonuna ait van't Hoff grafiği	107
7.24.	Doğal bentonit üzerine 8-hidroksikinolinin adsorpsiyon/desorpsiyon döngüleri	108
7.25.	Doğal bentonit üzerine benzoitofen adsorpsiyonunun pH ile değişimi	111
7.26.	Farklı sıcaklıklarda doğal bentonit üzerine benzoitofen adsorpsiyonunun zamanla değişimi	112
7.27.	Farklı sıcaklıklarda doğal bentonit üzerine benzoitofen adsorpsiyonunun Lagergren-birinci-dereceden kinetiği	113

7.28.	Farklı sıcaklıklarda bentonit üzerine benzotiyofen adsorpsiyonunun yalancı-ikinci-dereceden kinetiği	114
7.29.	Farklı sıcaklıklarda bentonit üzerine benzotiyofen adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon grafiği	114
7.30.	Doğal bentonit üzerine benzotiyofen adsorpsiyonunun derişimle değişimi	117
7.31.	Doğal bentonit üzerine benzotiyofen adsorpsiyonuna ait Langmuir adsorpsiyon izotermi	118
7.32.	Doğal bentonit üzerine benzotiyofen adsorpsiyonuna ait Freundlich adsorpsiyon izotermi	118
7.33.	Doğal bentonit üzerine benzotiyofen adsorpsiyonuna ait Arrhenius grafiği	120
7.34.	Doğal bentonit üzerine benzotiyofen adsorpsiyonuna ait van't Hoff grafiği	121
7.35.	Doğal bentonit üzerine benzotiyofenin adsorpsiyon/desorpsiyon döngüleri	122
7.36.	HDTMA-bentonit ve doğal bentonit üzerine dibenzofuran adsorpsiyonunun pH ile değişimi	124
7.37.	Farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine dibenzofuran adsorpsiyonunun zamanla değişimi	126
7.38.	Farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine dibenzofuran adsorpsiyonunun Lagergren-birinci-dereceden kinetiği	127
7.39.	Farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine dibenzofuran adsorpsiyonunun yalancı-ikinci-dereceden kinetiği	127
7.40.	Farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine dibenzofuran adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon grafiği	128
7.41.	HDTMA-bentonit üzerine dibenzofuran adsorpsiyonuna ait Arrhenius grafiği	131
7.42.	HDTMA-bentonit üzerine dibenzofuran adsorpsiyonuna ait van't Hoff grafiği	131
E1.1.	Doğal bentonitin XRD spektrumu	157
E1.2.	HDTMA-bentonitin XRD spektrumu	157

E1.3.	Kinolin adsorpsiyonundan sonra doğal bentonitin XRD spektrumu ...	158
E1.4.	8-Hidroksikinolin adsorpsiyonundan sonra doğal bentonitin XRD spektrumu	158
E1.5.	Benzotiyofen adsorpsiyonundan sonra doğal bentonitin XRD spektrumu	159
E2.1.	Doğal bentonit için azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	161
E2.2.	HDTMA-bentonit için azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	161
E2.3.	Kinolin-bağlı-doğal bentonit için azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	162
E2.4.	8-Hidroksikinolin-bağlı-doğal bentonit için azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	162
E2.5.	Benzotiyofen-bağlı-doğal bentonit için azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	163
E2.6.	Dibenzofuran -bağlı-HDTMA-bentonit için azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	163
E3.1.	Doğal bentonitin FT-IR spektrumu	165
E3.2.	HDTMA bromürün FT-IR spektrumu	166
E3.3.	HDTMA-bentonitin FT-IR spektrumu	167
E3.4.	Kinolinin FT-IR spektrumu	168
E3.5.	Kinolin adsorpsiyonundan sonraki doğal bentonitin FT-IR spektrumu	169
E3.6.	8-Hidroksikinolinin FT-IR spektrumu	170
E3.7.	8-Hidroksikinolin adsorpsiyonundan sonraki doğal bentonitin FT-IR spektrumu	171
E3.8.	Benzotiyofenin FT-IR spektrumu	172
E3.9.	Benzotiyofen adsorpsiyonundan sonraki doğal bentonitin FT-IR spektrumu	173
E3.10.	Dibenzofuranın FT-IR spektrumu	174
E3.11.	Dibenzofuran adsorpsiyonundan sonraki HDTMA-bentonitin FT-IR spektrumu	175
E4.1.	(a) Doğal bentonit, (b) HDTMA bromür ve (c) HDTMA-bentonit için TG ve DTG eğrileri	177

E4.2.	(a) Doğal bentonit, (b) Kinolin ve (c) Kinolin-bağlı-bentonit için TG ve DTG eğrileri	178
E4.3.	(a) Doğal bentonit, (b) 8-Hidroksikinolin ve (c) 8-Hidroksikinolin-bağlı-bentonit için TG ve DTG eğrileri	179
E4.4.	(a) Doğal bentonit, (b) Benzotiyofen ve (c) Benzotiyofen-bağlı-bentonit için TG ve DTG eğrileri	180
E4.5.	(a) HDTMA-bentonit, (b) Dibenzofuran ve (c) Dibenzofuran-bağlı-HDTMA-bentonit için TG ve DTG eğrileri ...	181
E5.1.	Doğal bentonitin zeta potansiyelinin pH ile değişimi	183
E5.2.	HDTMA-bentonitin zeta potansiyelinin pH ile değişimi	183
E5.3.	Kinolin çözeltisi içerisinde doğal bentonitin zeta potansiyelinin pH ile değişimi	13
E5.4.	8-Hidroksikinolin çözeltisi içerisinde doğal bentonitin zeta potansiyelinin pH ile değişimi	184
E5.5.	Benzotiyofen çözeltisi içerisinde doğal bentonitin zeta potansiyelinin pH ile değişimi	184
E5.6.	Dibenzofuran çözeltisi içerisinde HDTMA-bentonitin zeta potansiyelinin pH ile değişimi	184

ÇİZELGELER DİZİNİ

3.1.	Kinolinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	15
3.2.	8-Hidroksikinolinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	17
3.3.	Benzotiyofenin fiziksel ve kimyasal özellikleri	19
3.4.	Dibenzofuranın fiziksel ve kimyasal özellikleri	20
5.1.	Türkiye’deki bentonit yatakları	55
5.2.	Türkiye’deki sepiyolit yatakları	57
5.3.	Bazı kil minerallerinin pH=7’de belirlenmiş KDK değerleri	57
6.1.	Deneylerde kullanılan heterohalkalı bileşikler	67
6.2.	Deneylerde kullanılan organo-killer	69
7.1.	Doğal bentonitin kimyasal bileşimi	76
7.2.	Doğal bentonit ve HDTMA-bentonitin elementel analiz sonuçları	78
7.3.	Farklı adsorbanlar üzerine kinolinin adsorpsiyon sonuçları	81
7.4.	Doğal bentonit üzerine kinolin adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreler	86
7.5.	Doğal bentonit üzerine kinolin adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm sabitleri	91
7.6.	Doğal bentonit üzerine kinolin adsorpsiyonuna ait termodinamik sonuçlar	93
7.7.	Farklı adsorbanlar üzerine 8-hidroksikinolinin adsorpsiyon sonuçları	95
7.8.	Doğal bentonit üzerine 8-hidroksikinolin adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreler	101
7.9.	Doğal bentonit üzerine 8-hidroksikinolin adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm sabitleri	105
7.10.	Doğal bentonit üzerine 8-hidroksikinolin adsorpsiyonuna ait termodinamik sonuçlar	107
7.11.	Farklı adsorbanlar üzerine benzotiyofenin adsorpsiyon sonuçları	109
7.12.	Doğal bentonit üzerine benzotiyofen adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreler	115
7.13.	Doğal bentonit üzerine benzotiyofen adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm sabitleri	119

7.14.	Doğal bentonit üzerine benzotiyofen adsorpsiyonuna ait termodinamik sonuçlar	121
7.15.	Farklı adsorbanlar üzerine dibenzofuranın adsorpsiyon sonuçları	123
7.16.	HDTMA-bentonit üzerine dibenzofuran adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreler	129
7.17.	HDTMA-bentonit üzerine dibenzofuran adsorpsiyonuna ait termodinamik sonuçlar	132
7.18.	XRD analizlerinden elde edilen $d_{(001)}$ değerleri	133
7.19.	BET analiz sonuçlarından elde edilen yüzey alanları ve gözenek yarıçapları	133

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

HAB	: Heterohalkalı aromatik bileşik
FT-IR	: Fourier transform infrared spektroskopisi
XRD	: X-ışını kırınımı
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TG	: Termogravimetrik
TGA	: Termogravimetrik analiz
DTG	: Diferansiyel termogravimetrik analiz
Q	: Kinolin
8HQ	: 8-Hidroksikinolin
BT	: Benzotiyofen
DBF	: Dibenzofuran
LD ₅₀	: Öldürücü doz
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry
ΔG	: Serbest enerji değişimi
ΔH	: Entalpi değişimi
ΔS	: Entropi değişimi
v_a	: Adsorpsiyon hızı
v_d	: Desorpsiyon hızı
k_a	: Adsorpsiyon hız sabiti
k_d	: Desorpsiyon hız sabiti
q_m	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
q_t	: Farklı t zamanlarında adsorplanan madde miktarı
q_d	: Dengedeki adsorplanan maksimum madde miktarı
K_L	: Langmuir sabiti
R_L	: Ayırma faktörü veya denge parametresi
K_F ve n	: Freundlich sabitleri
R	: Gaz sabiti
d_p	: Ortalama partikül çapı

D	: Difüzyon katsayısı
S	: Özgül yüzey alanı
r_p	: Partikül yarıçapı
k_p	: Partikül içi difüzyon hız sabiti
k_1	: Lagergren-birinci-dereceden hız sabiti
k_2	: Yalancı-ikinci-dereceden hız sabiti
α	: Adsorpsiyon başlangıç hızı
β	: Desorpsiyon sabiti
E_a	: Arrhenius aktivasyon enerjisi
A	: Arrhenius faktörü
K_d	: Denge sabiti
C_A	: Dengedeki çözeltiden birim hacimdeki adsorplanan madde miktarı
$C_{\text{Ç}}$	: Çözeltide kalan madde derişimi
V	: Adsorplanmış olan gazın hacmi
V_m	: 1 g adsorbanın yüzeyini tek tabaka halinde örtmeye yetecek miktardaki gazın hacmi
P°	: Deney koşullarında gazın doygunluk buhar basıncı
c	: Karakteristik bir sabit
KDK	: Katyon değişim kapasitesi
mekv	: Miliekuivalent
D-R	: Dubinin-Radushkevich
ASTM	: American Society for Testing and Materials
DTMA	: Dodesiltrimetilamonyum
HDTMA	: Hekzadesiltrimetilamonyum
ODTMA	: Oktadesiltrimetilamonyum
BTMA	: Benziltrimetilamonyum
DDPS	: Dodesildimetilamonyum propansülfonat
LS	: Sodyum lauril sülfat
DEDMA	: Dodesiletildimetilamonyum
UV	: Ultraviyole
λ_{mak}	: Maksimum absorbansdaki dalgaboyu

EDX	: Enerji ayırmalı X-ışını
$d_{(001)}$	: Tabakalar arası uzaklık
pH_{ien}	: İzoelektronik nokta
Y-O^-	: Bentonit yüzeyi

1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI

Kömürün pirolizi ve gazlaştırılması, petrol rafineri atıkları, sigara dumanı ve otomobil egsozu başta olmak üzere birçok endüstriyel ve çevresel atıklar, büyük ölçüde heterohalkalı aromatik bileşikler (HAB) içermektedirler. HAB'lar; katı atıklar, atmosferdeki kirli hava, yeraltı ve yerüstü suları yoluyla çevre kirliliğine yol açmaktadır. Ayrıca toksik ve kanserojenik etkileri nedeniyle insan sağlığını tehdit etmektedirler. Bu nedenle bu tür bileşiklerin giderimi büyük önem taşımaktadır. Giderim işlemlerinde; kimyasal çöktürme, kompleksleştirme, çözücü ekstraksiyonu, adsorpsiyon, ultrafiltrasyon, elektrokimyasal, katalitik ve biyolojik vb. yöntemler kullanılabilir. Bu yöntemlerden adsorpsiyon, diğer yöntemlere göre düşük maliyetli, kolay uygulanabilir ve etkili bir yöntem olması gibi bazı üstünlükler sağlamasından dolayı sıklıkla kullanılmaktadır.

Killer, adsorpsiyon yöntemi ile kirlilik gideriminde yaygın olarak kullanılan adsorbanlardandır. Özellikle ülkemizin çok zengin kil yatakları rezervine sahip olması, kilin ucuz, kolayca bulunabilir olması ve toksik etkiye neden olmaması vb. avantajlarından dolayı araştırmacılar adsorpsiyon işlemlerinde adsorban olarak çoğu zaman kili tercih etmektedirler. Killer yüzey aktif maddeler kullanılarak, basit iyon değiştirme reaksiyonları ile yüzey özellikleri değiştirilerek modifiye edilebilmektedirler. Hidrofilik özelliğe sahip killerin, modifikasyon işleminden sonra hidrofobik özellik kazanarak organik bileşiklerin adsorpsiyonunda etkili bir şekilde kullanılabileceği düşünülmektedir.

Literatürde, heterohalkalı bileşiklerin doğal ve kimyasal kaynakları ve bu bileşiklerin zararlı etkileri üzerine çok sayıda çalışma bulunmakla birlikte bu bileşiklerin atıksulardan uzaklaştırılmasına ilişkin az sayıda çalışma ile karşılaşmıştır. Bu nedenle bu çalışmada, çevre kirliliği yaratan ve çoğunun kanserojen etkiye neden olduğu bilinen dört farklı HAB'ın killer üzerine sulu ortamdan giderimi adsorpsiyon yöntemi kullanılarak araştırılmıştır. Bu kapsamda HAB'ların farklı doğal ve organo-killer üzerine adsorpsiyonu incelenmiş ve her bir bileşiğin sulu ortamdan giderimi için uygun adsorbanlar belirlenmiştir. Deneysel veriler kullanılarak adsorpsiyonun kinetik, izoterm ve termodinamik parametreleri çıkartılmıştır. Kullanılan adsorbanların tekrar kullanılabilirlikleri

araştırılarak adsorpsiyon için en uygun koşullar belirlenmiştir. Bu çalışmaların yanı sıra FTIR, XRD, BET, TG ve elementel analiz yöntemleri ile karakterizasyon çalışmaları da gerçekleştirilmiştir.

2. KONU İLE İLGİLİ ÖNCEDEN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

HAB'ların adsorpsiyonu ile ilgili olarak literatürde karşılaşılan bazı çalışmaları şöyle özetleyebiliriz.

Helmy ve arkadaşları (1983), sulu çözeltilerden kinolinin (Q) bazı kil ve oksit yüzeylerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Çalışmada, silika için S tipi, montmorillonit ve silika-alumina için Langmuir tipi adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir. XRD sonuçları Q moleküllerinin montmorillonit tabakaları arasında tek tabaka halinde adsorplandığını ve yüzey yapısına bağlı olarak yatay veya dikey olarak yerleştiğini göstermiştir. En yüksek adsorpsiyon miktarı pH 6'da elde edilmiş, 6'dan daha düşük pH değerlerinde daha düşük adsorpsiyon gözlenmiştir. Bunun nedenleri ise şöyle açıklanmıştır; pH<6 olduğunda yüzeydeki pozitif yüklü Q molekülleri ile protonlar yarışır, pH>6 olduğunda ise yerdeğiştirebilir metal katyonlarının fazla olması nedeniyle organik moleküller üzerine tercihen su adsorplanır.

Zachara ve arkadaşlarının (1987) yaptıkları çalışmada, aromatik N-heterohalkalı bileşiklerden piridin, Q ve akrininin tek ve iki bileşenli karışımlarının iki düşük organik karbonlu yeraltı kaynakları üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Çalışılan bütün bileşikler için tek bileşenli adsorpsiyonun bazik toprağa kıyasla asidik toprakta, protonlanmış organik katyonların daha kuvvetli adsorpsiyonundan dolayı daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Q/piridin ve Q/akridin ikili adsorpsiyon deneyleri, protonlanmış türlerin baskın olduğu asidik toprak ortamında bileşikler arasında yarışmalı adsorpsiyonun gerçekleştiğini, nötral formların baskın olduğu bazik ortamda ise yarışmanın en az düzeye indiğini göstermiştir.

Zachara ve arkadaşlarının (1990) bir başka çalışmasında ise, montmorillonit ve doğal smektit killeri üzerine N-heterohalkalı bileşiklerden piridin, Q ve akrininin Na ve Ca elektrolit çözeltilerinden adsorpsiyonu incelenmiştir. Smektit için seçiciliğin akrinin>Q>piridin şeklinde olduğu bulunmuştur.

Traina ve Onken (1991), sulu süspansiyonlardan piren, Q ve akrininin Na-montmorillonit ve Na-hektorit killeri üzerine adsorpsiyonunu eş-zamanlı olarak

araştırmışlar, adsorpsiyonun pH'a bağlı olduğu ve adsorplanan akrinin en baskın formunun akrinyum iyonu olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca adsorplanmış Q ve akrinin varlığında piren adsorpsiyonunun, yüzeydeki Q ve akrinin miktarı arttıkça arttığı gözlenmiştir.

Del Hoyo ve arkadaşları (1993), doğal ve asitle muamele edilmiş sepiyolit üzerine güneş yanıklarından korunmak için kullanılan bir krem olan N-metil-8-hidroksikinolin metil sülfatın adsorpsiyonunu incelemişlerdir. İlacın sulu çözeltilerden adsorpsiyonu ve katı haldeki bileşenlerin mekanik olarak karıştırılması yoluyla oluşan kil-ilaç komplekslerinin güneş yanığına karşı daha iyi koruma sağladığını bulmuşlardır.

Broholm ve arkadaşları (1999a), bir kömür katranı karışımındaki dört heterosiklik bileşiğin [benzofuran, dibenzofuran (DBF), benzotiyofen (BT) ve dibenzotiyofen] killi toprak üzerine adsorpsiyon ve desorpsiyonunu incelemişlerdir. Bu heterohalkalı aromatik bileşiklerin adsorpsiyonunun, kil mineralleriyle katyon değişimi ve dipol-dipol etkileşimiyle gerçekleştiği ve yüksek derişimlerde adsorpsiyonda artış olduğu gözlenmiştir. Bu artış, organik bileşiklerin yüksek yüzey yoğunluğuna, kil mineralindeki yüzeyler üzerine çok tabakalı adsorpsiyonuna veya kondenzasyonuna bağlanmıştır.

Broholm ve arkadaşları (1999b) diğer bir çalışmada, kömür katranı bileşiklerinin killi toprağa difüzyonunu deneysel olarak araştırmışlardır. Bunun için çok bileşenli bir karot karışımı içerisinde 5 ay boyunca kömür katranı sabit derişimine yakın derişimdeki bir çözeltide bekletilmiş ve ardından örnekler alınarak analiz edilmiştir. Difüzyon verileri büyük oranda doğrusal olmayan adsorpsiyon izotermeleri göstermişlerdir. DBF, 2-metilkinolin, karbazol, fenantren ve floren yüksek çözünen derişiminde, düşük çözünen derişimine ve doğrusal adsorpsiyon izotermelerinden beklenen değerlere göre daha kuvvetli adsorpsiyon göstermişlerdir. Benzofuran, BT, Q, fenoller, naftalinler ve monoaromatik hidrokarbonlar için ise yüksek çözünen derişimlerinde düşük çözünen derişimine ve doğrusal veya Freundlich adsorpsiyon izotermelerinden beklenen değerlere göre çok daha zayıf adsorpsiyon gözlenmiştir.

Chorover ve arkadaşları (1999), kaolin üzerine Q adsorpsiyonunu yüzeye bağlı humik asit derişimine ve iyonik kuvvete bağlı olarak incelemişlerdir.

Yüzeydeki humik asitin kompleksleşmesi, kaolinin izoelektronik noktasını düşürmüş ve doğal olarak da yüzey yükünün negatifliği artmıştır. Bütün adsorbanlar için en yüksek adsorpsiyon miktarı Q'nun pK_a değeri dolayında elde edilmiştir. pK_a 'dan daha düşük pH değerlerinde artan pH ve azalan proton yarışı ile Q adsorpsiyonu artmıştır. pK_a 'dan daha yüksek pH değerlerinde ise iyonlaşma kesrine bağlı olarak adsorpsiyon azalmıştır. İyonik şiddet arttıkça yüzeydeki Li^+ iyonları ile Q'nun yarışma olasılığının azalmasından dolayı adsorpsiyon azalmış, ancak kaolin Li^+ 'a göre Q'nun katyonik formuna karşı daha fazla seçicilik göstermiştir.

Chattopadhyay ve Traina (1999), iki farklı N-heterohalkalı bileşik olan akridin ve akridin-9-karboksilik asitin; hektorit, saponit ve muskovit üzerine adsorpsiyon özelliklerini araştırmışlardır. Bu bileşiklerin kullanılan kil mineralleri üzerine adsorpsiyonunun kullanılan adsorban ve adsorplanan maddenin yapısına ve pH'a bağlı olduğunu gözlemişler, maksimum adsorpsiyonun düşük pH'larda, özellikle bu bileşikler için $pH < pK_a$ olduğu durumlarda gerçekleştiğini bulmuşlardır. Adsorpsiyonda N-heterohalkalı bileşiklerin katyonik formları tercih edilmekle birlikte bu bileşiklerin nötral, çift iyonlu ve anyonik türleri de kil yüzeyleri üzerine adsorplandığını belirtmişlerdir.

Chattopadhyay ve Traina (2000) diğer bir çalışmada, şişme özelliği olan (hektorit) ve olmayan (muskovit) filosilikatlar üzerine iki tipik N-heterohalkalı bileşiğin (akridin ve dibenzo[b,e]piridin) adsorpsiyonunda katyonik yüzey aktif maddenin etkisini incelemişlerdir. Kil minerali yüzeyinde yüzey aktif maddenin birikmesiyle hidrofobik etkileşimlerin artması sonucu nötral N-heterohalkalı bileşiklerin adsorpsiyonu kolaylaşmış, dolayısıyla yüksek pH değerlerinde adsorpsiyon miktarında belirgin bir şekilde artış gözlenmiştir. Yüzey aktif madde ve N-heterohalkalı bileşiklerin yalnızca filosilikatların dış yüzeyinde değil, aynı zamanda şişme özelliği gösteren kil minerallerinin tabakalar arası boşluklarına adsorbe olduğu belirlenmiştir.

Wu ve arkadaşları (2000), kömür katranında bulunan Q ve izokinolinin katı asidik adsorbanlarla uzaklaştırılmasına yönelik çalışmalar yapmışlardır. Bu azotlu bileşikler kötü kokularından dolayı asit-tipi katalizörlerin bozulmasına ve aromatik ürünlerin kalitesinin düşmesine neden olmaktadır. Bu çalışmada

katran atıklarını adsorpsiyonla uzaklaştırmak için asit katalizörü olarak silika-alümina, NH_4^+ -mordanit ve γ -alümina kullanılmıştır. Q ve izokinolin bir karışımdan, seçici olarak asidik bölgeleri üzerinden yüksek kemisorpsiyonlarına bağlı olarak uzaklaştırılırlar, bu nedenle kalan bileşenler, bu adsorpsiyondan zarar görmezler. En iyi adsorpsiyon sonuçlarını geniş aralıktaki gözenek boyutlarına sahip silika-alümina vermiştir. Diğer adsorbanlar için ise, Q'nun gözenek kanallarını tıkamasından dolayı adsorpsiyon daha az olmuştur. Ayrıca sıcaklıkla adsorpsiyon kapasitesinin azalmasına karşın adsorpsiyon hızının arttığı gözlenmiştir.

Zhu ve arkadaşları (2000), seyreltik sulu çözeltilerden etkinliği azalmış Rundle killi şist üzerine Q adsorpsiyonunu yaklaşık nötral pH=8'de incelemiştir. Etkinliği azalmış killi şistten suya geçen katyonların (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , K^+ ve NH_4^+) adsorpsiyon üzerinde önemli etkisinin olduğunu, SO_4^{-2} anyonlarının adsorpsiyonu çok az etkilediğini, buna karşılık Cl^- anyonlarının ise adsorpsiyonu etkilemediğini gözlemlemiştir. Adsorpsiyonun, basitçe QH^+ iyonunun katyon değişiminden daha çok, koordinasyon/protonlanma mekanizmasının sonucu olan Q-metal kompleksinin oluşumuna dayandığını belirtmişlerdir.

Burgos ve arkadaşları (2002), Q'nun CaCl_2 elektroliti varlığında, kil mineralleri olan kaolin ve montmorillonit üzerine adsorpsiyonunu, pH'a (3-7,5), iyonik şiddete (1-10 mM), ve Q derişimine (0,2-1,55 mM) bağlı olarak incelemiştir. Maksimum Q adsorpsiyonu kaolin için pH 3,5-4,0 ve montmorillonit için pH 3-5 aralığında gerçekleşmiştir. Çalışma sonucunda montmorillonitin Q adsorpsiyon kapasitesinin, kaolinden 100 kat daha fazla olduğu bulunmuştur. pH verilerinden hesaplanan seçicilik katsayıları (K_s), katyonik Q'nun (QH^+) Ca^{+2} üzerinden seçiciliğinin kaoline (pH 4'de $K_s=1,6$) göre montmorillonitte (pH 4'de $K_s=27$) ile daha yüksek olduğu bulunmuş ve her iki kil için de K_s 'nin iyonik şiddetten etkilenmediği görülmüştür. Ayrıca çalışmada N-heterohalkalı bileşiğin adsorpsiyonunda yüklü siloksan gruplarının önemli rolü olduğu sonucuna varılmıştır. Q'nun kil minerallerine adsorpsiyonu iki temel adsorpsiyon mekanizmasına dayandırılmıştır. Bunlar; düşük pH değerlerinde (4-

5), kinolinyum katyonunun (QH^+) iyon değişimi ile adsorpsiyonu; daha yüksek pH değerlerinde ise, nötral Q türlerinin hidrofobik etkileşimlerle adsorpsiyonudur.

Larrubia ve arkadaşları (2002), Al_2O_3 , ZrO_2 ve MgO zerine BT, dibenzotiyofen, 4,6-dimetildibenzotiyofen, DBF, indole ve karbazole adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorpsiyon sürecinin temelde Lewis asit-baz çiftleri üzerinden gerçekleştiğini ne srmşlerdir. En kuvvetli adsorpsiyon alumina üzerine gerçekleşmiş, ancak 723 K'in üzerinde desorpsiyon elde edilmemiştir. BT adsorpsiyonunda heteroaromatik halkanın açıldığı, N-içeren bileşiklerin adsorpsiyonunda ise NH bağının kırıldığı kanısına varılmıştır.

Ferreiro ve de Bussetti (2003), 1,10-fenantrolin ve Q'nun tek bileşenli sulu çözeltilerden ve iki bileşenli karışımlardan Na-montmorillonit üzerine adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Çalışılan bütün ortamlar için 1,10-fenantrolinin Q'ya göre daha çok adsorplandığı ve kil yüzeyine ilgisinin daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

Pusino ve arkadaşları (2003), homoiyonik Fe^{+3} , Al^{+3} , Cu^{+2} , Ca^{+2} , K^+ ve Na^+ -değiştirilmiş montmorillonitler üzerine tarımsal ilaçlardan olan kinmerak 7-kloro-3-metilkinolin-8-karboksilik asit ve kinklorak 3,7-diklorokinolin-8-karboksilik asit bileşiklerinin sulu çözeltilerden adsorpsiyonunu incelemişlerdir.

Romo ve arkadaşları (2004) yaptıkları çalışmada, β -siklodekstrin birimleri içeren çapraz bağlı polimerleri DBF ve bazı türevlerinin doğunluk derişimine yakın sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için kullanmışlardır. Sübstitüentlerin polaritesi ve boyutu nedeniyle oluşabilecek farklılıkları belirlemek amacıyla adsorpsiyon sürecine ilişkin kinetik ve termodinamik çalışmalar yapmışlardır.

Xue ve arkadaşları (2005), hidroslfrizasyon işleminden geçirilmiş benzinin kükürtlü organik bileşenleri olan tiyofen ve 1-BT'nin metal-iyon değiştirebilir Y-zeolitler üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Özellikle Ag^+ , Cu^{+2} ve Ce^{+3} iyonları ile yer değiştirmiş NaY-zeolitlerin ve Ce^{+3} iyonu ile yer değiştirmiş NH_4Y -zeolitinin bu iki bileşiğe karşı çok yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterdikleri ve daha küçük bir molekül olmasından dolayı tiyofenin, 1-BT'ye göre daha hızlı adsorplandığı sonucuna varmışlardır.

Tiyofenlerin adsorpsiyonuna ilişkin diğer bir çalışma ise Jeevanandam ve arkadaşları (2005) tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, imprenasyonla

yapıya katılmış gümüş nanokristal metal oksitler üzerine tiyofen ve türevlerinin (tiyofen, BT, dibenzotiyofen ve 4,6-dimetildibenzotiyofen) adsorpsiyonu incelenmiştir. Modifiye edilmiş adsorbanın adsorpsiyon özelliklerini koruduğu ve belirli sıcaklıklarda ısıtılarak geri kazanımıyla adsorpsiyon işlemlerinde tekrar kullanılabilirdiği buna karşılık, gümüş nanopartiküllerinin ise tiyofen adsorpsiyonu için etkili bir adsorban olmadığı sonucuna varmışlardır.

Bi ve arkadaşları (2006) tarafından yapılan çalışmada toprak örneklerinde bulunan bazı N, S ve O içeren heterohalkalı organik bileşiklerin adsorpsiyonu kolon kromatografisi yöntemi kullanılarak incelenmiştir. S ve O içeren heterohalkalı bileşiklerin (tiyofen, BT, 5-metilbenzo[b]tiyofen, benzofuran, 2-metilbenzofuran ve 2,3-dimetilbenzofuran) adsorpsiyonu genellikle topraktaki organik karbon ile spesifik olmayan etkileşimler yoluyla gerçekleşmiştir. Pirol, 1-metilpirol ve pirimidin gibi iyonlaşmayan N-heterohalkalı bileşiklerin adsorpsiyonunun her bir toprak örneği için çok yavaş bir şekilde gerçekleştiği belirlenmiştir. İndol, 2-hidroksikinolin ve benzotriazol adsorpsiyonunda, yüzeye bağlı katyonlarla bu bileşiklerin kompleks oluşturmalarıyla adsorpsiyonda daha kuvvetli spesifik etkileşimler etkili olmuştur. İyonlaşabilen N-heterohalkalı bileşiklerin (Q, izokinolin, 2-metilpiridin ve piridin) adsorpsiyonu ise, topraktaki organik karbonun katyon değişimi ve nötral türlerin yüzeyde kompleks oluşumu gibi ek bir adsorpsiyon sürecini içeren bir modelle açıklanmıştır. İyonlaşabilen bileşiklerin adsorpsiyon mekanizmasında protonlanmış kesrin %5'i aştığı durumlar için katyon değişimi daha etkili olmuştur. Aksi durumda yüzey kompleksleşmesi daha baskın olmuştur. Ayrıca toprak pH'sının adsorpsiyon sürecini etkileyen en önemli faktör olduğu görülmüştür.

Vico ve Acebal (2006), Q'nun sepiyolit ve saponitin sulu süspansiyonları üzerine adsorpsiyonunu geniş bir pH aralığında incelemişlerdir. pH'ın artmasıyla ve bazı OH⁻ gruplarının ayrılmasıyla adsorpsiyonda bir artış olmuş, reaksiyon süresi arttıkça adsorpsiyon azalmıştır. Q adsorpsiyonu gerçekleştikçe, oktahedral tabakadan Mg⁺² yer değiştirmesi azalmıştır. Elde edilen verilerden yola çıkarak Q ile mineral yüzeyi arasındaki etkileşim için üç olası mekanizma önerilmiştir:

- * Q'daki azota ait ortaklanmamış elektron çiftininin bğı vererek mineralin kırılmış uçlarının yüzey kısımları (SiOH, AlOH, MgOH, FeOH) üzerine Q adsorpsiyonu.
- * Sepiyolitte dış yüzey, saponitte ise dış ve iç yüzey üzerindeki bağlar aracılığı ile adsorpsiyon.
- * Protonlanmış Q'nun (QH⁺) Na⁺ ile yerdeğiştirdiği iyon değişim süreci.

Jiang ve Ng (2006) yaptıkları çalışmada, asidik ve metal-iyon-değiştirilebilir Y-zeolitler üzerine BT'nin adsorpsiyonunu ve termal desorpsiyonunu araştırmışlar ve fonksiyonel grup karakterizasyonunda difüz reflektans FT-IR spektroskopisinden yararlanmışlardır. Y-zeolitler üzerine n-oktan içerisinde çözünmüş BT adsorpsiyon ısını akış kalorimetresi ile belirlemişlerdir. NaY zeoliti üzerine BT'nin katyonlar üzerinden tiyofenik halka ve katyonlar arasındaki elektrofilik etkileşim yoluyla moleküler olarak adsorplandığını; NiY ve CuY üzerine geçişte ise katyonlar üzerindeki d-elektronlarının varlığından dolayı tiyofenik halkanın katyonlarla σ - π elektron verme yoluyla π -kompleksleri oluşturmak üzere etkileştiğini belirtmişlerdir. Zeolit yapısındaki hidroksil gruplarının varlığı söz konusu olduğunda da, kükürt bileşikleri protonlara elektrofilik etkileşimlerle moleküler olarak bağlanmıştır. Zeolitlerin asitliğine ve adsorpsiyon miktarına bağlı olarak tiyofenik halka açılmaya zorlanmıştır. Elde edilen adsorpsiyon ısı verilerine göre Y-zeolit üzerine adsorplanmış her bir mol kükürt için ölçülen ısı miktarına bağlı olarak adsorpsiyon kuvvetinin CuY>NiY>NaY~doğal Y-zeolit şeklinde olduğu görülmüştür.

Celis ve arkadaşları (2006), farklı fizikokimyasal özellikleri olan dört farklı Avrupa toprağında DBF'nin desorpsiyon, süreklilik ve süzülme özelliklerini araştırmışlardır. Desorpsiyon izotermi DBF ve adsorban arasındaki etkileşimlerin zayıf olduğunu göstermiştir. Toprağın organik karbon bileşimine ve sıcaklığa bağlı olarak DBF'nin sürekliliğinin azaldığı görülmüştür.

Sotelo ve arkadaşları (2007) yaptıkları çalışmada; yakıtlardaki BT'nin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorban olarak farklı yer değiştirebilir katyonlarla ve farklı Si/Al mol oranlarında hazırlanmış ve topaklaştırılmış fojasit yapısındaki bazı zeolitler kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde zeolit

bazikliğinin etkisi değerlendirilmiştir. Si/Al mol oranı arttıkça ve yer değiştirebilir katyonun elektronegativitesi azaldıkça adsorbanın bazikliğinin arttığı görülmüştür. Buna göre BT'nin mikrogözenekler içerisine yayılması düşük olduğu için bazikliği yüksek olan zeolitler için adsorpsiyon dengesi gözlenmemiştir. Bununla birlikte, kullanılan adsorbanların termogravimetrik analizlerinden, daha bazik olan zeolitler üzerine BT'nin daha kuvvetli bir şekilde adsorplandığı belirlenmiştir.

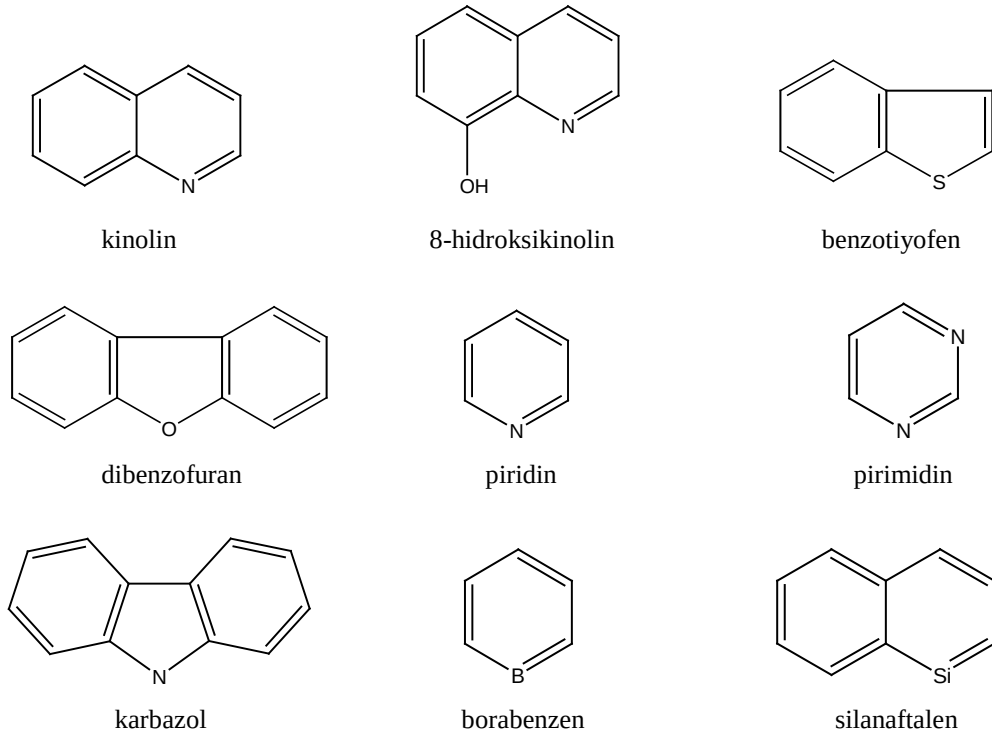
Li ve arkadaşları (2009), üç farklı ticari granül aktif karbon üzerine DBF adsorpsiyonunu gerçekleştirmişler ve aktif karbonun morfolojik özelliklerinin adsorpsiyon dengesi ve kinetiği üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Denge verileri Langmuir adsorpsiyon izotermine uymuş, izoterm verilerine bağlı olarak partikül içi difüzyon modeli uygulanmıştır. DBF molekülünün dar gözenek çapına sahip olan bu aktif karbonların içine difüzyonunun sınırlı olduğu belirlenmiştir.

3. HETEROHALKALI AROMATİK BİLEŞİKLER

Halka yapısının tamamıyla karbon atomlarından oluştuğu bileşikler halkalı bileşikler olarak adlandırılır. Heterohalkalı (heterosiklik) bileşikler ise halka üzerinde karbon atomunun yanı sıra en az bir tane başka elementin de bulunduğu halkalı yapılardır. Azot, oksijen ve kükürt en yaygın heteroatomlar olmakla birlikte bor, silisyum, fosfor, vb. içeren heterohalkalı bileşikler de bulunmaktadır (Bansal 1999; Gilchrist 1997a; Sainsbury 2002).

Heterohalkalı bileşikler alifatik ve aromatik olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Heterohalkalı alifatik bileşikler amin, eter, tiyoeter, vb. yapılardır ve genellikle küçük (3-4 üyeli) halkalı sistemlerdir. Heterohalkalı aromatik bileşikler (HAB) ise halka üzerinde en az bir tane heteroatom içeren ve bazı özellikleriyle benzene benzeyen aromatik yapılardır. Hückel kuralına göre $(4n+2)\pi$ elektronlarına ($n=0$ veya tamsayı) sahip, düzlemsel ve konjuge yapılar aromatiktir (Bansal 1999; Johnson 1999).

HAB'lardan (Şekil 3.1), halka üzerinde azot, oksijen veya kükürt içerenleri doğada ve birçok önemli kimyasal yapı içerisinde bulunurlar. Genel olarak alkaloidler, antibiyotikler, önemli aminoasitler, vitaminler, hemoglobin, hormonlar, tütün, kafein, nikotin ve çoğu sentetik ilaç ve boyalar yapılarında heterohalkalı bileşik içerirler. Bu bileşikler orman yangınları gibi nedenlerden dolayı doğada kendiliğinden oluşabileceği gibi kömür katranı, kreozot, kurum, zift vb. kömür gazlaştırma ve petrol rafineri atıkları, odunun yanması, sigara dumanı, otomobil egsozu ve çeşitli yakıtların da önemli HAB'ların kaynağı olduğu bilinmektedir. Ayrıca HAB'lar endüstriyel süreçlerde de katalizör veya korozyon inhibitörü, antioksidan, ara ürün veya çözücü olarak kullanılmaktadırlar. Başlıca kullanım alanları; boya, deterjan, tarım ilaçları, veterinerlik ürünleri, polimer, petrol ürünleri ve endüstriyel ağartma ve yakma işlemleridir (Gilchrist 1997a; Bansal 1999; Chattopadhyay ve Traina 2000; Johnson 1999; Kumar ve Sikka 2000; Padoley ve ark. 2008; Shemer ve Linden 2007; Zhihuan ve ark. 2008).



Şekil 3.1. Bazı heterohalkalı aromatik bileşikler

HAB'lar yaygın kullanım alanına sahip olmalarının yanı sıra toprak, hava, yeraltı ve içme sularında çevre kirliliğine yol açan başlıca bileşiklerdendir. Bu bileşiklerin birçoğu toksik ve kanserojen etkiye sahip olduğundan; insan, hayvan, bitki ve suda yaşayan organizmalar için oldukça zararlı bileşiklerdir (Gilchrist 1997b; Chattopadhyay ve Traina 2000; Sabaté ve ark. 2001; Shemer ve Linden 2007; Kim ve Jung 2002).

Çok çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler gösteren bu bileşikler, toprak ve sulu çevrelerde kirliliğe neden olmaktadır. Halkadaki heteroatom varlığından dolayı sudaki çözünürlükleri heteroatom içermeyen benzerlerine göre daha fazladır, dolayısıyla hareketlilikleri ve biyoaktivileri sübstitüe olamamış benzerlerine göre daha fazla olduğu için kolaylıkla toprak ve yeraltı suyuna karışmaktadırlar. Ayrıca kötü tatları ve kokuları ve toksik etkileri nedeniyle suların içilebilirliğini olumsuz etkilemektedirler (Chattopadhyay 1997; Padoley ve ark. 2008; Celis ve ark. 2006).

Özellikle azotlu HAB'lar (N-HAB), iyonik organik bileşiklerin önemli bir kısmını oluşturmaktadırlar. Bunların toprakla etkileşimlerinden bozunma hızları, uçuculukları, çökmeleri, biyoyığılmaları ve kimyasal bozunmaları vb. özellikleri etkilenebilmektedir. Bu nedenle toprakla etkileşimleri, bu bileşiklerin çevredeki davranışlarını belirlemektedir. Örneğin; topraktaki kil bileşimi killerin etkili adsorban olmaları nedeniyle önemlidir.

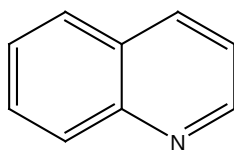
N-HAB ile kil mineralleri arasındaki en önemli etkileşim türü adsorpsiyondur. Topraktaki kimyasal göç, adsorpsiyonun çözünmeyen, hareketsiz maddeler üzerine ya da çözünen veya asılı, hareketli kısımlar üzerine olup olmadığına bağlıdır. Çalışmalar, N-HAB'ların kil mineralleri yüzeyine ve az miktarda organik madde içeren veya hiç içermeyen toprakaltı maddelerine kolaylıkla adsorplandığını göstermektedir.

Organik heterohalkalı bileşiklerin molekül yapılarındaki N varlığı, N üzerindeki ortaklanmamış elektron yoğunluğundan dolayı düzensiz bir elektron dağılımına neden olur. Bu durum, asidik ortamda R-N molekülünün proton (H^+) ile etkileşerek R-NH⁺ katyonu oluşturmaya olanak sağlar ve böylece negatif yüklü kil mineralleri ile protonlanmış kısım daha iyi etkileşebilir.

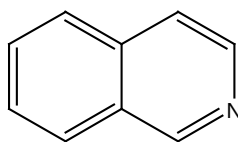
Doğal organik bileşikler ve iyonik inorganik bileşiklerin adsorpsiyon mekanizmaları üzerine yapılan çalışmalar, doğal organik bileşiklerin su ve doğal adsorbanlar arasındaki dağılımlarının hidrofobik etkileşimlerle yönlendiğini, iyonik inorganik bileşiklerin dağılımlarının ise esas olarak elektrostatik etkileşimlerle olduğunu göstermiştir. Toprak ve sulu çevrelerdeki iyonlaşabilen organik bileşikler üzerine yapılan az sayıdaki çalışmalar ise, bunların dağılımlarının diğerlerine göre daha karmaşık olduğunu göstermiştir, çünkü bu durumda organik moleküldeki yüklü grup, sulu çözeltilerden killere üzerine adsorpsiyonun hem hidrofobik, hem de elektrostatik etkileşimler yoluyla olmasına olanak sağlar. Bu etkileşimlerden hangisinin baskın olduğu kimyasal koşullara bağlıdır (Chattopadhyay 1997).

3.1. Kinolin

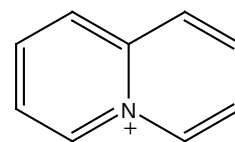
Piridin türevlerinden olan benzopiridinler, genel olarak kinolin (Q) (benzo[b]piridin) ve izokinolin (benzo[c]piridin) olmak üzere iki gruba ayrılır. Bununla birlikte kinolizinyum katyonu (benzo[a]piridinyum) da bu grupta ele alınır (Şekil 3.2).



Kinolin
(benzo[b]piridin)



İzokinolin
(benzo[c]piridin)

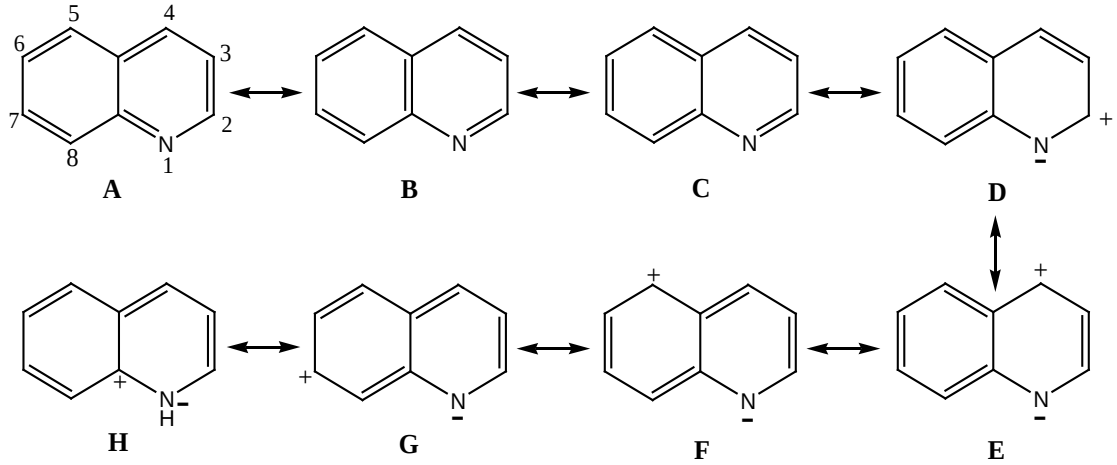


Kinolizinyum katyonu
(benzo[a]piridinyum)

Şekil 3.2. Benzopiridinler

Q, N atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftinin iç rezonansa kullanılmaması nedeniyle bir bazdır. Aromatik bir bileşik olan Q'nun Şekil 3.3'de verilen rezonans formlarına göre, üç nötral formu (A, B ve C) söz konusu iken, F ve H gösterimleri iki halkalı π sistemi nin birlikte ayrılmasını içerir, dolayısıyla bu formlar daha yüksek enerjilidir ve sadece piridin sistemini etkileyen D ve E formlarına göre, molekülün bütün gösterimine çok daha az katkıda bulunurlar.

Q'nun düzensiz olan bağ uzunlukları, rezonans gösterimini desteklemektedir. 1,2-, 5,6- ve 7,8-bağlanmaları benzendeki C–C bağlarına göre daha kısadır; bu da daha çok çift bağ karakteri gösterdiği anlamına gelir. Ayrıca N atomuna doğru yönelen 2,19 D değerinde bir dipol söz konusudur (Gilchrist 1997a; Sainsbury 2002).



Şekil 3.3. Kinolin molekülünün rezonans yapıları

Q, renksiz, keskin kokulu, zamanla kararan ve hidroskopik bir sıvıdır. Sudaki çözünürlüğü az olmakla birlikte, alkol, eter, benzen ve karbon disülfür içerisinde çözünür. Zayıf bir üçüncül bazdır. Asit içerisinde tuz oluşturur. Benzen ve piridine benzer şekilde reaksiyonlar verir ve hem elektrofilik, hem de nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları gerçekleştirebilir. Fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.1’de verilmektedir (EPA 2001; Donald ve ark. 2006).

Çizelge 3.1. Kinolinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (EPA 2001)

Özellik	Açıklama
Molekül formülü	C₉H₇N
Mol kütlesi	129,16 g mol⁻¹
Yoğunluğu (25°C)	1,093 g ml⁻¹
Erime noktası	-14,78°C
Kaynama noktası (760 mmHg)	237,16°C
Buhar basıncı (25°C)	9,10×10⁻³ mmHg
Suda çözünürlüğü	6,110 g L⁻¹
pK _a ’sı	4,92

Kömür, petrol, ilaç, boya, gıda katkı maddeleri ve kimyasal üretimi gibi endüstriyel süreçlerden kaynaklanan atıksular büyük oranda Q ve türevlerini içermektedirler. Bununla birlikte yapılan çalışmalar Q'nun toksik, mutajen ve kanserojen olduğunu göstermektedir (EPA 2001; Padoley ve ark. 2008; Ware 2001).

Tavşanlar ve fareler üzerine yapılan çalışmalarda, basit molekül yapısına karşın Q ve bazı türevlerinin akciğer kanserine neden olduğunu bulunmuştur (Saeki ve ark. 1997; Shinohara ve ark. 1977). LaVoie ve arkadaşları (1984) da fareler üzerinde Q ve diğer bileşiklerin deride tümör oluşturuca etkisini araştırmışlar ve farelerin %53'ünde Q'nun deri tümörlerine neden olduğu sonucuna varmışlardır. Nagao ve arkadaşları (1977) yaptıkları çalışmada Q'nun fareler için kanserojen olduğunu ve metabolik aktivasyon sistemi varlığında *Salmonella typhimurium* TA100 ve TA98'e karşı mutajen olduğunu bulmuşlardır. Benzer şekilde Kato ve arkadaşları (1999) da Q'nun fare akciğeri mikrosomal enzimleri varlığında *Salmonella typhimurium* TA100'e karşı mutajen etkilerini vurgulamışlardır.

Sınırlı sayıdaki hayvan salgıları verileri, Q'nun mide ve bağırsak yoluyla absorplandığını göstermektedir. Novack ve Brodie'nin (1950) köpekler üzerinde yaptığı çalışmada köpeklerin damar içine 25 mg kg⁻¹ dozunda Q enjekte edilmiş ve 4 saatlik periyotlarla plazmadaki Q derişimleri belirlenmiştir. Sonuçlar Q'nun metabolizmaya hızla karıştığını göstermiştir.

İnsanlar üzerinde Q'nun subkronik veya kronik toksikliği veya kanserojenliği aydınlatılmamış olmakla birlikte, EPA kanserojen risk kılavuzu uyarınca insanlar için de Q'nun kanserojen etkisi olabileceği düşünülmektedir (EPA 2001).

3.2. 8-Hidroksikinolin

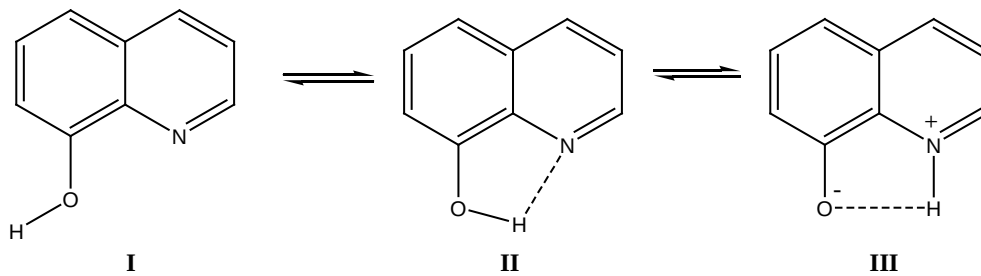
Bir Q türevi olan 8-hidroksikinolin (8HQ) (Şekil 3.4), C₉H₇NO kapalı formülüyle gösterilen, kokulu, yanıcı ve oda sıcaklığında beyaz toz kristal halinde bulunan heterohalkalı organik bir bileşiktir. Sudaki çözünürlüğü az olmakla birlikte etanol, aseton, kloroform, benzen ve sulu mineral asitler içerisinde

çözünürler. Fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.2’de verilmektedir (NTP 1985; Albert ve Phillips 1956; Bentouami ve Ouali 2006).

Çizelge 3.2. 8-hidroksikinolinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (NTP 1985)

Özellik	Açıklama
Molekül formülü	C_9H_7NO
Mol kütlesi	$145,16 \text{ g mol}^{-1}$
Yoğunluğu (25°C)	$1,034 \text{ g ml}^{-1}$
Erime noktası	76°C
Kaynama noktası (760 mmHg)	276°C
pK_a ’sı	5,13

8HQ, azoaromatik azot ile molekül içi hidrojen bağı yapabilme özelliği taşıyan bir yapıya sahiptir ve kimyasal davranışı, bulunduğu çözücünün yapısına bağlı olarak bu bağı termodinamik karakteristikleri ile ilgilidir. 8HQ’nun konformasyon yapıları (Şekil 3.4) ve gaz fazındaki hesaplanan bağıl enerji değerleri dikkate alındığında II yapısı, I ve III’e göre daha karardır. Deneysel sonuçlara göre molekül içi hidrojen bağına enerjisi $\sim 24,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu enerjinin çözücü polaritesinin artmasıyla azaldığı görülmüştür. Özellikle su içerisinde gaz fazına göre bazı konformasyonel değişikliklerin olduğu gözlenmiştir (Shchavlev ve ark. 2006; Badger ve Moritz 1958; Santo ve ark. 2001).



Şekil 3.4. 8-hidroksikinolinin konformasyon yapıları

8HQ ve türevleri endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. En önemli özelliği, çözelti pH'sına bağlı olarak çözünen veya ön-çöktürülebilen kararlı metal şelatlarına kolaylıkla dönüşebilmeleridir. Bu özelliğinden dolayı 8HQ ve türevlerinin metal iyonlarının ayrılması ve belirlenmesi amacıyla şelatlaştırıcı ajan olarak kullanımları yaygındır. Bununla birlikte ilaç, mantar ve böcek öldürücüler için antimikrobiyal ajan olarak; kozmetik ve tütün ürünlerinde koruyucu olarak; çeşitli ilaçlarda, cilt kremlerinde, duş jellerinde ve şampuanlarda deri dezenfektanı olarak; boya sentezlerinde ara ürün olarak ve nükleer sıvı atıklarındaki uranyum ve diğer radyoaktif metaller için ön-çöktürücü ajan olarak kullanılmaktadırlar (NTP 1985; Shchavlev ve ark. 2006; Saylam ve ark. 2008; Bentouami ve Ouali 2006; EMEA 1998).

Yapılan çalışmalar, 8HQ ve türevlerinin melanom hücrelerinin, *Ehrlich* tümör hücrelerinin ve P₃₈₈ lösemi hücrelerinin büyümesini durdurduğunu göstermiştir. Bu hücreler için sitotoksik aktivitesinin, önemli enzimlerin biyolojik aktiviteleri için gerekli olan metalleri şelatlaştırıcı etkisine bağlı olabileceği düşünülmektedir (Shen ve ark. 1999; Nordenberg ve ark. 1990; Vukanovic ve Isaac 1995).

8HQ, yaygın kullanım alanına sahip olmakla birlikte toksik ve mutajen olduğu için insan sağlığına, çevreye ve suda yaşayan organizmalara karşı zararlı bir maddedir. AAPCO (1966) tarafından farelere ağız yoluyla verilen 8HQ için öldürücü doz (LD₅₀) değeri 1,2 g kg⁻¹ olarak belirlenmiştir. Galea ve Popa (1972) yaptıkları çalışmada, farelere 100-250 mg kg⁻¹ 8HQ içeren günlük beslenme diyetini 30-40 gün boyunca uyguladıklarında 8HQ'nun karaciğer ve böbreklere toksik ve karaciğerdeki vitamin C içeriğini azaltıcı etkisinin olduğunu gözlemlemişlerdir.

Bowden ve arkadaşları (1976) 8HQ'nun fare karaciğeri *Salmonella typhimurium* TA100'e karşı mutajen olduğunu ve *V. Faba* bitkisinde kromozal bozukluklara neden olduğunu gözlemişlerdir. 8HQ'nun kanserojen olabileceğini gösteren çeşitli çalışmalar olmasına karşın, Uluslararası Kanser Araştırma Kurumu çalışma grubu 8HQ'nun kanserojenliği hakkında elde edilen verilerin değerlendirme için yetersiz olduğunu belirtmişlerdir (IARC 1977).

3.3. Benzotiyofen

Benzotiyofen (BT) (Şekil 3.1), katı, beyaz renkli, keskin kokulu, termal olarak kararlı ve düşük erime noktalı bir HAB'dır. Halka üzerindeki kükürt atomundan dolayı çok düşük polariteye sahiptir. Halka üzerindeki kükürtün sahip olduğu ortaklanmamış elektron çifti nedeniyle bazik özellik göstermektedir. BT'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.3'de verilmektedir (Gilchrist 1997a; Donald ve ark. 2006; Sotelo ve ark. 2007).

Çizelge 3.3. Benzotiyofenin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Donald ve ark. 2006)

Özellik	Açıklama
Molekül formülü	C_8H_6S
Mol kütlesi	$134,20 \text{ g mol}^{-1}$
Yoğunluğu (25°C)	$1,15 \text{ g ml}^{-1}$
Erime noktası	32°C
Kaynama noktası (760 mmHg)	221°C
Buhar basıncı (25°C)	26,7 mmHg
Suda çözünürlüğü	130 mg L^{-1}

BT ve türevleri boyarmadde, farmostatik ve böcek öldürücü gibi birçok amaçla kullanılmakta ve genellikle petrol ve kömür ürünlerinde bulunmaktadır. Kaynağına bağlı olarak hampetrolde karbon ve hidrojenden sonra üçüncü en çok bulunan element kükürttür. Bazı ham petrolde ve kömürün yanması sonrasındaki atıklarda halkalı bileşenlerin %50'sini kükürtlü heterohalkalı bileşikler oluşturmaktadır. Petrol ve kömür atıklarının toprağa, yerüstü ve yeraltı sularına karışmasıyla BT ve türevleri önemli ölçüde çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bu bileşikler kolaylıkla tortu şeklinde bitki ve hayvan dokularında toplanabilmektedir (Gilchrist 1997a; Kumar ve Sikka 2000; Kropp ve Fedorak 1998; Seymour ve ark. 1997; Kim ve Jung 2002).

Kolaylıkla yerüstü ve yeraltı sularına karışabilen BT ve türevlerinin mutajen, kanserojen ve akut toksik özellikleri, özellikle suda yaşayan canlı organizmaları etkilemektedir (Kropp ve Fedorak 1998). Lagno ve Sviridov (1972), fareler için BT'nin öldürücü doz (LD_{50}) değerini $1,26 \text{ g kg}^{-1}$ olarak belirlemişlerdir.

3.4. Dibenzofuran

Dibenzofuran (DBF) (Şekil 3.1), beyaz-açık sarı renkte, kristal toz halinde bulunan, sudaki çözünürlüğü az olan ve yapısında oksijen atomu içeren heterohalkalı aromatik bir bileşiktir. Çizelge 3.4'de, DBF'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmektedir (Gilchrist 1997a; Donald ve ark. 2006).

Çizelge 3.4. Dibenzofuranın fiziksel ve kimyasal özellikleri (Donald ve ark. 2006)

Özellik	Açıklama
Molekül formülü	$C_{12}H_8O$
Mol kütlesi	$168,19 \text{ g mol}^{-1}$
Yoğunluğu (25°C)	$1,09 \text{ g ml}^{-1}$
Erime noktası	$86,5^\circ\text{C}$
Kaynama noktası (760 mmHg)	287°C
Buhar basıncı (25°C)	$0,0175 \text{ mmHg}$
Suda çözünürlüğü	$3,11 \text{ mg L}^{-1}$

DBF, düşük çözünürlüğe sahip, uçucu, toprakta ve çökeltelerde kolaylıkla çözünen veya partikül halindeki organik maddelerle kuvvetli bir şekilde etkileşen bir bileşiktir. Organik maddelerle etkileşimi çözünürlüğünü belirgin bir şekilde arttırırken, biyolojik aktivitesini ve toksikliğini azaltmaktadır. Bununla birlikte çevreye kolaylıkla yayılmaları ve kalıcı olmaları, biyoyığılma potansiyelleri, insanlar ve çevre için toksik olmaları gibi nedenlerden dolayı EPA Mükemmel Su

Programı tarafından çevre kirleticiler sınıfında ele alınmaktadır (Shemer ve Linden 2007).

DBF endüstride; PVC üretimi, endüstriyel ağartma ve yakma işlemleri gibi kullanım alanlarına sahiptir. DBF'nin en önemli kaynakları kömür katranı, kömür gazlaştırma, yakma ve karbonizasyon işlemleridir. Özellikle kömür tozu, ızgara külü, uçucu kül, kurum ve sigara dumanı büyük oranda DBF içermektedir. Kirli havayı soluma, kirli su ve yiyecekleri sindirme ve deri teması yoluyla DBF'nin etkisinde kalınabilir. İnsanlar ve hayvanlar üzerinde toksik etkileri bilinmekle birlikte akut, kronik ve kanserojen etkileri hakkında yeterli veri bulunmamaktadır. Bununla birlikte DBF etkisinde kalmak, deri, göz ve solunum sisteminde tahrişe ve çeşitli mide ve bağırsakla ilgili problemlere yol açmaktadır (EPA 1988; HSDB 1993; Shemer ve Linden 2007; MSDS 1997; Mizukami 2004).

4. ADSORPSİYON

Gaz, buhar ya da sıvı fazında veya herhangi bir çözeltide çözünmüş halde bulunan maddelerin katı bir yüzey üzerinde tutunması olayına *adsorpsiyon* adı verilmektedir. Adsorpsiyon genel olarak bir katı veya sıvının sınır yüzeyindeki derişim değışmesi olayıdır; derişimin artması halinde *pozitif adsorpsiyon*, azalması halinde de *negatif adsorpsiyon* olarak adlandırılmaktadır. Özellikle çözücünün adsorplandığı durumlarda negatif adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Adsorpsiyona yol açan etken ortadan kalkınca yüzeyde tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılması olayına da *desorpsiyon* denilmektedir.

Adsorpsiyonda adsorbe eden katı maddeye *adsorplayıcı* veya *adsorban*, adsorbe edilen maddeye *adsorbat* veya *adsorplanan madde* denir. Bir yüzey üzerine adsorplanan madde miktarı q_d (mg g^{-1}) ile simgelenir ve Eşitlik 4.1'e göre başlangıçtaki (C_b , mg dm^{-3}) ve dengesdeki (C_d , mg dm^{-3}) çözelti derişimlerinin farkından yola çıkarak hesaplanır. Burada V (dm^{-3}) çözelti hacmi, m (g) ise adsorban miktarıdır (Pekin 1986; Seki 2002; Gök ve ark. 2008).

$$q_d = \frac{(C_b - C_d)V}{m} \quad (4.1)$$

Adsorpsiyon süreci, arayüzeyde birikme veya derişimin artmasıyla birlikte yürüyen, maddeyi bulunduğu fazdan ayırma işlemidir. Bu nedenle, maddenin bir fazdan diğlerinin içine nüfuz etmesi şeklinde gerçekleşen *absorpsiyon* olayından farklıdır. Bu iki olayın birlikte gerçekleştiği süreçler için ise *sorpsiyon* terimi kullanılmaktadır (Weber 1985).

4.1. Adsorpsiyonun Sınıflandırılması

Adsorpsiyon, adsorban atom, iyon veya molekülleri ile yüzey arasındaki bağlanma kuvvetlerine bağlı olarak fiziksel, kimyasal, değışim ve spesifik olmak üzere dört gruba ayrılmaktadır (Weber 1985).

4.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Adsorban yüzeyi ile adsorplanan türler arasında London kuvvetlerinden ve basit elektrostatik kuvvetlerden oluşan zayıf van der Waals kuvvetleri etkin olduğunda fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon ya da van der Waals adsorpsiyonu) gerçekleşmektedir. Çoğu fiziksel adsorpsiyon tersinir olarak yürümektedir. Genellikle adsorplanan tanecikler adsorban üzerinde belirli bir yere bağlanmamıştır. Yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır ve dolayısıyla yüzeyden ayrılma kolaydır. Spesifik değildir; yeteri kadar düşük sıcaklıklarda herhangi bir adsorban-adsorplanan ikilisi arasında oluşabilmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak gerçekleşirken, genellikle hızlı ve ekzotermik bir süreçtir. Fiziksel adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi $5-40 \text{ kJ mol}^{-1}$, serbest enerji değişimi (ΔG) ise $-20-0 \text{ kJ mol}^{-1}$ arasındadır. Bununla birlikte entalpi değişimi (ΔH) de 40 kJ mol^{-1} 'den daha küçük değerler almaktadır. Ayrıca sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon azalmaktadır (Sarıkaya 1993; Berkem ve Baykut 1980; Yu ve ark. 2001; Nollet ve ark. 2003).

4.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon), adsorban ile adsorplanan arasında elektron aktarımı ve kimyasal etkileşim ile gerçekleşmektedir. Bir aktivasyon enerjisi eşliğinde meydana geldiği için aktiflenmiş adsorpsiyon adını da almaktadır. Kimyasal adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi $40-800 \text{ kJ mol}^{-1}$ arasında değerler almaktadır. Genel olarak ΔG değeri -80 ila -400 kJ mol^{-1} , ΔH değeri ise $40-200 \text{ kJ mol}^{-1}$ arasındadır.

Kimyasal adsorpsiyonun hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşük olup, hızını aktivasyon enerjisi belirlemektedir. Genel olarak kimyasal adsorpsiyon tersinmezdir ve adsorplanmış moleküller tek tabaka kalınlığındadır. Sıcaklık arttıkça kimyasal adsorpsiyon artmaktadır. Genel olarak ekzotermik bir süreç olarak bilinmekle birlikte, kimyasal desorpsiyonda bir molekül ayrıştığında ve molekülün ayrışma enerjisi yüzeyde olan bağların oluşum enerjisinden daha

büyük olduğunda süreç endotermik olabilmektedir. Ayrıca kimyasal adsorpsiyon oldukça spesifiktir; ikili sistemin türüne bağlı olup, ikili arasında özel bir kimyasal ilgiyi gerektirmektedir (Sarıkaya 1993; Berkem ve Baykut 1980; Yu ve ark. 2001; Nollet ve ark. 2003; Tang ve ark. 2007).

4.1.3. Değişim adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu veya iyon değişimi, iyonik türlerin adsorban yüzeyindeki zıt yüklü bölgelere tutunması ve ardından bu türlerin daha büyük elektron ilgisine sahip diğer iyonlarla yer değiştirmesi şeklinde gerçekleşmektedir. (Weber 1985).

4.1.4. Spesifik adsorpsiyon

Adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyine belirli fonksiyonel gruplar üzerinden bağlanması durumunda, spesifik etkileşimler meydana gelmektedir. Spesifik adsorpsiyon olarak tanımlanan bu etkileşimler, genel olarak fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyonun enerji değerleri arasında değişen bağlanma enerjilerine sahiptirler. Net dağılma, elektrostatik, kimyasal ve fonksiyonel grup etkileşimleri adsorbanın spesifik bir adsorplanana karşı ilgisini belirlemektedir (Weber 1985).

4.2. Çözeltiden Adsorpsiyon

Çözeltiden adsorpsiyon uygulamada gaz adsorpsiyonuna göre daha kolay, fakat sürekli bir yer değiştirme ile birlikte gerçekleştiği ve ayrıca çözücü de adsorplanabildiği için daha karmaşıktır. Örneğin; çözücü, çözünen maddeden daha kuvvetli adsorplanıyorsa, çözeltinin geriye kalan kısmı daha düşük olacaktır. Bu durumda çözünen maddenin adsorpsiyonu negatiftir. Çözeltide ve adsorbana bağlı iyonlar varsa, iyonların varlığı iyonik adsorpsiyona yol açmaktadır (Dean 1956).

Çözeltiden adsorpsiyon, adsorban ile adsorplanan arasındaki elektrostatik etkileşimler vb. bağlanma kuvvetlerinden etkilenmektedir. Eğer farklı kimyasal yapıda iki faz birbiri ile elektrostatik olarak etkileşirse, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durumda, arayüzeyin bir tarafında pozitif, diğer tarafında negatif yük ayrımı gerçekleşir. Eğer fazın biri katı, diğeri bir elektrolitik çözelti ise elektriksel çift tabaka oluşur. Katılar genellikle su ile etkileştiğinde bir elektriksel yük kazanır, katı yüzeyi ve su zıt yükle yüklenir. Böylece yüzeydeki bu elektriksel yük, suda bulunan zıt yüklü iyonları adsorplar (Berkem ve Baykut 1980).

Adsorpsiyon miktarı, adsorban ile adsorplanan arasındaki bağlanma kuvvetlerinin yanı sıra, adsorplananın çözelti fazına ilişkin yüzey gerilimi ve çözünürlük gibi belirli özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Bir çözeltide çözünmüş bir madde, yüzey tabakasında ve sıvının içinde farklı bir dağılıma sahip olmaktadır. Yüzey gerilimini azaltan maddelerin sınır yüzeyindeki derişimleri, sıvı içindekinden daha yüksektir, bu durumda adsorpsiyon pozitifdir. Yüzey gerilimini arttıran maddelerin sınır yüzeyindeki derişimleri ise sıvı içindekinden daha düşüktür, bu durumda ise adsorpsiyon negatiftir. Örneğin; birçok organik bileşik, suyun yüzey gerilimini önemli ölçüde düşürmektedir. Böyle sistemlerde adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı, çözünmüş maddelerin derişimine bağlıdır. Adsorban doygunluk derişimine ulaştığında adsorpsiyon sona ermektedir. Sonuç olarak bir madde, yüksek yüzey gerilimli bir çözücüde, düşük yüzey gerilimli bir çözücüye göre daha şiddetli adsorplanmaktadır (Berkem ve Baykut 1980; Weber 1985).

Adsorpsiyon miktarı bileşiğin çözünürlüğüne bağlı olarak da değişebilmektedir. Çözücüye karşı ilgisi az olan maddelerin arayüzeydeki çözücünden adsorban üzerine adsorbe olma eğilimi fazla olmaktadır. Çözeltiden adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için öncelikle madde ile çözücü arasındaki bağların kırılması gerekmektedir. Maddenin çözünürlüğü arttıkça, bağlar daha kuvvetli olacağından adsorpsiyon miktarı azalmaktadır. Organik bileşiklerin molekül boyutu ve kütlesi arttıkça, karbon atomlarının sayısının artmasıyla sudaki çözünürlüğü azalmaktadır. Homolog seri büyüdükçe, su molekülleri arasındaki

bağların yeniden oluşmasıyla büyük hidrofobik molekül ile su arasındaki itme kuvvetleri artmakta ve dolayısıyla sulu çözeltiden adsorpsiyon artmaktadır.

Adsorplanan molekülün yapısı, boyutu, kütlesi, polaritesi ve konfigürasyonu gibi özellikleri adsorpsiyon miktarını önemli ölçüde etkilemektedir. Özellikle gözenekli adsorbanlar içerisine partikül içi difüzyon yoluyla yürüyen adsorpsiyon sistemleri için molekül boyutu oldukça önemlidir. Genel olarak molekül küçüldükçe adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşmektedir. Çoğu organik bileşik, çözücünün pH'sına bağlı olarak iyonik halde bulunabilmektedir. Bileşiğin yapısı ne kadar kompleks olursa, iyonlaşmanın adsorpsiyon üzerine etkisi o kadar fazla olmaktadır. Apolar bir çözücü içerisindeki polar bir madde, polar bir adsorban üzerine kuvvetlice adsorplanır. Bileşiklerin polaritesi ise içerdikleri fonksiyonel gruplara göre değişiklik gösterebilmektedir. Özellikle çözücünün su olduğu durumlarda, sudaki kısmi pozitif yüklü hidrojen atomu ile çözünen üzerindeki kısmi negatif yüklü grup arasında sudaki oksijenin tersi yönünde bir hidrojen bağı oluşabilmektedir. Bu nedenle polarite arttıkça sudaki çözünürlük artacağından genel olarak sulu çözeltiden adsorpsiyon azalmaktadır (Weber 1985).

Sulu çözeltiden adsorpsiyon uygulamalarında H^+ ve OH^- iyonları sıklıkla etkileşebildiği için, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'sından etkilenmektedir. Bu nedenle adsorbanın yapısına bağlı olarak genellikle nötral türler iyonik formlarına göre sulu fazdan daha kuvvetli adsorplanma eğilimindedirler.

Adsorban ile adsorplanan arasındaki kimyasal benzerlik de adsorpsiyonun derecesini etkilemektedir. Su, silikat üzerine kuvvetle adsorplanmakta, çünkü su molekülleri silisyum atomlarının koordinasyon tabakasına girebilmekte ve yüzeydeki oksijen atomları ile hidrojen bağları yapabilmektedir. Aktif kömür; benzeni ve aromatik hidrokarbonları ve diğer organik maddelerin buharlarını, suyu adsorpladığından çok daha büyük bir kuvvetle adsorplar. Genel olarak, birçok $-OH$ grubu içeren polar mineral adsorbanlar ve nişasta, selüloz gibi organik maddeler; tercihen su ve polar organik maddelerin buharlarını adsorpladıkları halde, aktif kömür gibi polar olmayan adsorbanlar organik maddelerin buharlarını daha kuvvetli adsorplarlar.

Kaynama noktası yüksek olan bir sıvı buharının molekülleri, kaynama noktası daha düşük bir sıvı buharının moleküllerinden daha büyük moleküller arası çekim kuvvetlerine sahiptir, dolayısıyla kaynama noktası büyüdükçe adsorpsiyon da artacaktır. Bu durum, gözenekleri buhar moleküllerini alacak kadar büyük olan bütün adsorbanlar için doğrudur.

Adsorbanın fiziksel ve kimyasal özellikleri de adsorpsiyonu büyük ölçüde etkilemektedir. Çok fazla sayıda gözenek içeren katı maddelerin adsorpsiyon gücü de yüksektir. Adsorban katı, ne kadar küçük parçalara bölünürse yüzey alanı o kadar artacağından adsorpsiyon kapasitesi de o derece artacaktır (Weber 1985; Yücel 1992; Cebe 1987; Pekin 1986).

4.3. Adsorbanın Özellikleri

Adsorpsiyon sürecinde adsorbanın gözenekliliği en önemli özelliklerden biridir. Adsorpsiyon sürecinin verimi büyük ölçüde katının denge ve kinetik verilerine bağlıdır. İyi bir adsorpsiyon kapasitesine sahip, ancak adsorpsiyon kinetiği yavaş bir adsorban, adsorplanan molekülün partikül içine ulaşma hızı çok yavaş olacağı için iyi bir tercih değildir. Diğer yandan adsorpsiyon kinetiği hızlı, ancak düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip adsorban da, çok miktarda adsorban kullanımını gerektireceği için yine tercih edilmemelidir. Bu nedenle iyi bir adsorban, iyi bir adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon kinetiği göstermelidir. Bu koşulları sağlayabilmek için aşağıdaki koşullar gerekmektedir:

- a. Adsorban madde büyük yüzey alanına ve mikrogözenek hacmine sahip olmalıdır.
- b. Adsorbanın gözenekleri, moleküllerin içine girmesini sağlayacak kadar büyük olmalıdır.

İlk koşulu sağlamak için adsorbanın küçük ve fazla gözenekliliğe sahip olması gerekmektedir. Genellikle mikrogözenek ve makrogözenekleri birarada içeren katılar bu özelliği taşımaktadırlar. IUPAC'ın önerdiği gözenek çapı (R) aralıkları şu şekildedir:

- * Mikrogözenek $R < 20 \text{ Å}$
- * Mezogözenek $20 < R < 500 \text{ Å}$

- * Makrogözenek $R > 500 \text{ Å}$

Bu değerler, azot molekülünün normal kaynama noktasında geniş bir gözenek dağılımına sahip bir katı üzerine adsorpsiyonuna bağlı olarak belirlenmiştir. Aktif karbon, zeolit, alüminyum oksit ve silikajel gibi kimyasal, petrokimyasal, biyokimyasal, biyolojik ve biyomedikal gibi birçok endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılan adsorbanlar, bu iki özelliği taşımaktadırlar (Do 1998).

Bütün katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Ancak endüstride kullanılabilen iyi bir adsorbanın taşıması gereken özellikler şunlardır (Yücel 1992):

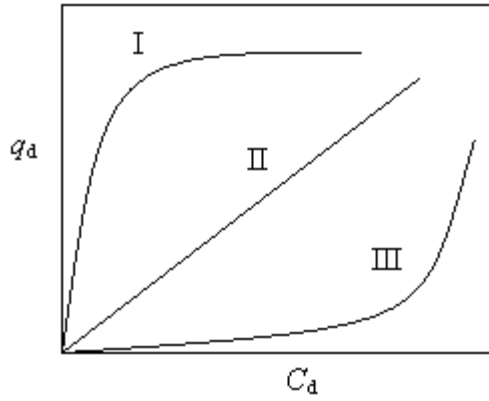
- * Ucuz ve bol miktarda olmalı,
- * Kolaylıkla rejenere edilerek tekrar kullanılabilmesi,
- * Çözücü ile kimyasal reaksiyonlara girmemeli,
- * Fiziksel dayanıklılığı olmalı,
- * Adsorpsiyon kapasitesi yüksek olmalı,
- * Bir karışımdan ayrılması istenen maddelere karşı seçici olmalıdır.

4.4. Adsorpsiyon İzotermi

Bir maddenin sabit sıcaklıkta yüzeye bağlanan miktarının, o maddenin gaz fazı veya çözeltideki derişimiyle bağıntısını gösteren denkleme adsorpsiyon izotermi denilmektedir. Sabit bir sıcaklıkta adsorban ve adsorplanan miktarları sabit tutularak gaz fazında adsorpsiyon yalnızca basınca, çözeltiden adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağlı olarak izlenebilmektedir (Sarıkaya 1993).

Adsorpsiyon izotermi, bir adsorban yüzeyine adsorplanan madde için denge koşullarını tanımlamaktadır. Genellikle dengede adsorplanan maksimum madde miktarı (q_d , mg g^{-1}), denge derişiminin (C_d , mg dm^{-3}) bir fonksiyonu olarak verilmektedir. Çözeltiden adsorpsiyon için genel adsorpsiyon izotermi Şekil 4.1’de gösterilmektedir. Şekilde gösterilen Tip II izotermi, doğrusal adsorpsiyon süreçlerini, doğrusal olmayan Tip I ve Tip III ise sırasıyla adsorpsiyona uygun olan ve olmayan süreçleri belirtmektedir. Genellikle C_d arttıkça q_d artmakla birlikte, bu artış doğrusal olmayıp daha çok Tip I’de

gösterildiği gibidir. Bu adsorpsiyon tipi uygulamada en kullanışlı süreç olup, uygun faz dağılımı sağlar. Etkili bir ayırma süreci için dengede uygun bir dağılımın istenmesine karşın yeterli koşullar kendiliğinden oluşmaz ve dolayısıyla dengeye ulaşmak için belirli bir süre geçmesi gerekmektedir (Weber 1985).



Şekil 4.1. Genel adsorpsiyon izoterm tipleri

Adsorpsiyon süreçleri için çeşitli adsorpsiyon izoterm modelleri tanımlanmaktadır. Bu amaçla; Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izoterm modelleri yaygın olarak kullanılmaktadır.

4.4.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

En basit ve en çok kullanılan modellerden biri olan Langmuir izoterm denklemi, 1915 yılında Irving Langmuir tarafından geliştirilmiştir. Adsorplanan madde tarafından kaplanan yüzeyler için dengede adsorpsiyon ve desorpsiyon hızlarının eşit olması kabulüne dayanarak, adsorpsiyon kinetiğinden türetilmiştir. Langmuir izotermi en çok bilinen adsorpsiyon izoterm tiplerinden Tip I'e uymakla birlikte oldukça idealleştirilmiş adsorpsiyon tiplerine karşılık gelmekte ve aşağıdaki varsayımlara dayanmaktadır:

- a. Gaz molekülleri, adsorpsiyon merkezleri adı verilen ayrı noktalarda adsorplanmaktadır. Her bir merkez yalnızca tek bir maddenin adsorplanması için uygun olmaktadır.
- b. Adsorplanan maddenin enerjisi yüzey üzerinde herhangi bir yerde aynı olup, adsorplanmış komşu bir molekülün olup olmamasına bağlı değildir. Komşu moleküller arasındaki kuvvetler ihmâl edilebilecek kadar küçüktür ve boş bir yerde adsorplanma olasılığı, bitişik yerin dolu olup olmadığına bağlı değildir. Bu varsayım özellikle kimyasal adsorpsiyon için doğru değildir.
- c. Olası maksimum adsorpsiyon miktarı tek tabaka oluşumuna karşılık gelmektedir. Bu varsayım fiziksel adsorpsiyon için uygun değildir.
- d. Adsorpsiyon yerel olup, gaz moleküllerinin boş yerlere çarpmasıyla gerçekleşmektedir.
- e. Desorpsiyon hızı yalnızca adsorplanmış madde miktarına bağlıdır (Albayrak 1990; Seki 2002; Weber 1985).

Dengeye ulaşıldıktan sonra yüzeyin θ kesrinin adsorplanmış moleküller tarafından kaplandığını; $(1-\theta)$ kesrinin ise kaplanmadığını varsayalım. Adsorpsiyon hızı (v_a), gaz fazının basıncı (P) ve yüzeyin kesriyle orantılı olacaktır, çünkü adsorpsiyon sadece moleküller çıplak yüzeye saldırdığında gerçekleşmektedir. Desorpsiyon hızı (v_d) da, yüzeye saldıran moleküllerin sayısı ile, yani kaplanan yüzeyin kesriyle orantılı olacaktır. Denge de adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları eşit olmaktadır. Elde edilen k_a/k_d oranı da Langmuir sabiti K_L 'i vermektedir. Bu durumda aşağıdaki eşitlikler yazılabilir:

$$v_a = k_a P (1-\theta) \quad (4.2)$$

$$v_d = k_d \theta \quad (4.3)$$

$$k_a P (1-\theta) = k_d \theta \quad (4.4)$$

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{k_a}{k_d} P = K_L P \quad (4.5)$$

Burada; k_a , adsorpsiyon hız sabiti; k_d ise desorpsiyon hız sabitidir. Düşük basınçlarda K_L ihmâl edilebilir. Bu durumda θ , P ile orantılıdır.

$$1 - \theta = \frac{1}{1 + K_L P} \quad (4.6)$$

Eşitlik 4.6, Eşitlik 4.5’de yerine konulursa, Eşitlik 4.7 elde edilir (Laidler ve Meiser 1995).

$$\theta = \frac{K_L P}{1 + K_L P} \quad (4.7)$$

Eğer birim gram adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı y ile gösterilirse, bu miktar yüzeyin örtülü kesri ile orantılı olacağından;

$$y = k \theta = \frac{k K_L P}{1 + K_L P} \quad (4.8)$$

elde edilir. Burada $k K_L$, maksimum adsorpsiyon kapasitesi q_m ’e eşit kabul edilerek eşitlik yeniden düzenlenirse, Langmuir adsorpsiyon izoterm denklemi elde edilir:

$$y = \frac{q_m P}{1 + K_L P} \quad (4.9)$$

Denklemin her iki tarafı da P ’ye bölünürse;

$$\frac{y}{P} = \frac{q_m}{1 + K_L P} \quad (4.10)$$

bulunur. Eşitlik 4.10 ters çevrilip düzenlendiğinde ise ikinci dereceden bir denklem elde edilir;

$$\frac{P}{y} = \frac{1}{q_m} + \frac{K_L}{q_m} P \quad (4.11)$$

Eşitlik 4.11'e göre P 'e karşı P/y değerleri grafiğe geçirilirse, elde edilen doğrunun eğimi K_L/q_m 'i, ordinatı kesim noktası ise $1/q_m$ 'i verir (Pekin 1986; Seki 2002).

Çözümlenen adsorpsiyon için Langmuir izoterm denklemi genellikle Eşitlik 4.12'deki gibi yazılabilir.

$$\frac{C_d}{q_d} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_d}{q_m} \quad (4.12)$$

Eşitlik 4.12'ye göre C_d 'ye karşı C_d/q_d değerleri grafiğe geçirilirse, elde edilen doğrunun eğimi $1/q_m$ 'i, ordinatı kesim noktası da $1/q_m K_L$ 'yi verir (Özcan ve ark. 2005; Bhattacharyya ve Sharma 2004).

Adsorpsiyon sisteminin adsorplanan madde için uygun olup olmadığı konusunda tahminde bulunmak amacıyla izoterm şeklinin etkisi incelenebilir. Langmuir izoterminin temel özelliği, ayırma faktörü veya denge parametresi olarak adlandırılan R_L sabiti ile ifade edilmektedir. R_L aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmaktadır;

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_b} \quad (4.13)$$

Burada; K_L Langmuir sabiti ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$) ve C_b , adsorplanan maddenin maksimum başlangıç derişimidir (mg dm^{-3}). R_L değeri, adsorpsiyonun doğası hakkında bilgi vermektedir. Buna göre;

- * $0 < R_L < 1$ ise adsorpsiyonun uygun olduğunu,
- * $R_L > 1$ ise adsorpsiyonun uygun olmadığını,
- * $R_L = 0$ ise adsorpsiyonun tersinmez olduğunu,
- * $R_L = 1$ ise adsorpsiyonun doğrusal olduğunu

göstermektedir (Ayar ve ark. 2008; Ahmaruzzaman ve Sharma 2005; Hall ve ark. 1966).

4.4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich adsorpsiyon izotermi, Freundlich (1906) tarafından, homojen olmayan katı yüzeyindeki adsorpsiyon için türetilmiştir. Bu yarı-deneysel formül, heterojen yüzeylerin karakteristiğine ve aktif merkezlerin üstel dağılımına bağlılık göstermektedir. Bu denklem, gaz adsorpsiyonu için,

$$y = K_F P^{1/n} \quad (4.14)$$

gibi ifade edilebilir. Çözeltilerden adsorpsiyon için ise,

$$q_d = K_F C_d^{1/n} \quad (4.15)$$

şeklinde yazılabilir. Burada; K_F ($\text{dm}^3 \text{ g}^{-1}$) ve n Freundlich sabitleridir. Eşitlik 4.15'in her iki tarafının da logaritması alınırsa,

$$\ln q_d = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_d \quad (4.16)$$

elde edilir. Eşitlik 4.16'ya göre $\ln C_d$ 'e karşı $\ln q_d$ değerleri grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun eğimi $1/n$ 'i, ordinatı kesim noktası ise $\ln K_F$ 'i verir (Pekin 1986, Özcan ve ark. 2005; Aras 2007).

K_F ve n sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon şiddeti ile ilgili sabitlerdir. $1/n$, adsorpsiyonun doğrusallıktan sapmasının bir ölçüsüdür:

- * $1/n < 1$ ($n > 1$) ise; adsorpsiyon uygundur, bu durumda adsorpsiyon kapasitesi artmakta ve yeni adsorpsiyon merkezleri oluşmaktadır (Tip I).
- * $1/n = 1$ ($n = 1$) ise; adsorpsiyon doğrusaldır (Tip II).
- * $1/n > 1$ ($n < 1$) ise; adsorpsiyon uygun değildir (Tip III), adsorpsiyonda oluşan bağlar çok zayıftır ve dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesi düşer (Özcan ve ark. 2004; Febrianto ve ark. 2009; Tsai ve ark. 2003).

4.4.3. BET adsorpsiyon izotermi

Brunauer, Emmett ve Teller (BET) (1938) tarafından geliştirilen BET adsorpsiyon izotermi, adsorplanan moleküller arasındaki etkileşimleri de hesaba katan bir izoterm modelidir. Çok tabakalı adsorpsiyon için türetilen BET izoterm denklemini şu varsayımlara dayanmaktadır:

- a. Katının yüzeyi tek molekülle bir tabaka tarafından kaplanmadan önce bazı çok molekülle tabakalar oluşmaktadır.
- b. Adsorpsiyon dengesi gerçekleştiğinde tabakalardan her biri için denge hali meydana gelmektedir.
- c. Birinci tabaka dışında, bağ enerjisinden sorumlu kuvvetler, gazın sıvılaşmasındaki kuvvetlerle aynıdır.

Gaz adsorpsiyonu için doğrusallaştırılmış BET izoterm denklemini şu şekilde verilmektedir;

$$\frac{P}{V(P^\circ - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)P}{V_m c P^\circ} \quad (4.17)$$

Burada V , adsorplanmış olan gazın hacmini; V_m , 1 g adsorbanın yüzeyini tek tabaka halinde örtmeye yetecek miktardaki gazın hacmini; P° , deney koşullarında gazın doygunluk buhar basıncını; c ise karakteristik bir sabiti göstermektedir. Bu durumda P/P° 'a karşı $P/V(P^\circ - P)$ değerleri grafiğe geçirilirse, çizilen doğrunun eğimi $(c-1)/V_m c$ 'i, ordinatı kesim noktası ise $1/V_m c$ 'i verir. Böylece V_m aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir.

$$V_m = 1/(\text{eğim} + \text{kesim}) \quad (4.18)$$

V_m 'den adsorbanın özgül yüzeyi hesaplanabilir ki bu da BET denkleminin esas uygulamasını oluşturmaktadır.

Çözeltilerden adsorpsiyon için BET izoterm denklemi Eşitlik 4.19'daki gibi verilebilir.

$$\frac{C_d}{q_d(C_s - C_d)} = \frac{1}{q_m c} + \frac{(c-1)C_d}{q_m c C_s} \quad (4.19)$$

Burada; C_s , adsorplanan maddenin doygunluk derişimidir (Berkem ve Baykut 1980; Weber 1985; Febrianto ve ark. 2009).

4.4.4. Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi

Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi, Dubinin (1960) tarafından, homojen olmayan gözenekli yüzeyler üzerine gözenek dolum mekanizması ile yürüyen adsorpsiyon süreçleri için geliştirilmiş bir izoterm modelidir. Doğrusallaştırılmış D-R eşitliği Eşitlik 4.20'deki gibi verilebilir:

$$\ln q_d = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (4.20)$$

Burada β , 1 mol adsorplananın çözeltilerden katı yüzeyine aktarımı sırasındaki adsorpsiyon ortalama serbest enerjisi (E , kJ mol^{-1}) ile ilgili bir sabit ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$) olup, bu ilişki Eşitlik 4.21'de verildiği gibidir. ε ise Eşitlik 4.22'deki gibi ifade edilen Polonyi potansiyelidir.

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{1/2}} \quad (4.21)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_d} \right) \quad (4.22)$$

Burada R gaz sabitidir ($8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$).

Eşitlik 4.20'e göre ε^2 'e karşı $\ln q_d$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden β , ordinatı kesim noktasından ise q_m elde edilmektedir. β değerinden yola çıkarak hesaplanan E değerleri, adsorpsiyonun türü hakkında bilgi vermektedir. E 'nin $8-16 \text{ kJ mol}^{-1}$ arasında bir değer alması kimyasal bir iyon-değişim sürecine, 8 kJ mol^{-1} 'den daha küçük bir değer alması ise fiziksel adsorpsiyona karşılık gelmektedir.

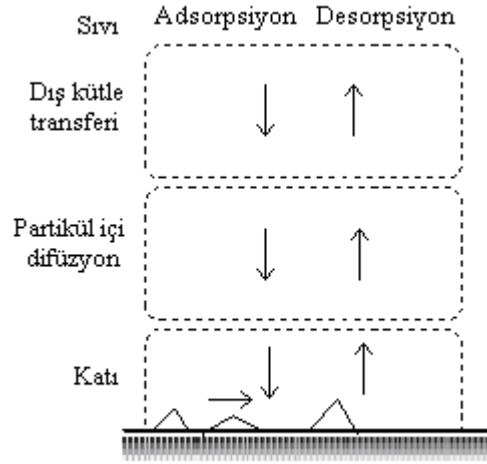
D-R eşitliği daha çok gözenekli katılarda organik bileşiklerin gaz fazındaki adsorpsiyon dengesinin yorumlanmasında kullanılmaktadır. pH ve iyonik denge gibi faktörlerden kaynaklanan karmaşıklıklar nedeniyle sıvı faz adsorpsiyonuna nadiren uygulanabilmektedir. Ayrıca bu sistemlerde çözücü-çözünen etkileşimleri çözeltinin ideal olmasını engellemektedir (Febrianto ve ark. 2009; Erdem ve ark. 2009; Vijayaraghavan ve ark. 2006).

4.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi edinebilmek için adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi gerekmektedir. Bir çözeltide bulunan adsorplananın adsorban tarafından adsorpsiyonu aşağıda verilen üç temel basamağı içermekte ve en yavaş gerçekleşen basamak adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olarak değerlendirilmektedir:

1. *Dış kütle transferi (Film difüzyonu)*: Adsorplanan madde yığın çözelti fazından sıvı film tabakasından geçerek adsorbanın dış yüzeyine doğru transfer olur.
2. *Partikül içi difüzyon*: Adsorbanın gözenekleri içerisine difüzyon ve/veya yüzey difüzyonu gerçekleşir.
3. *Adsorpsiyon*: Adsorban yüzeyi üzerine adsorpsiyon gerçekleşir.

Bu üç mekanizmayı içeren bir adsorpsiyon sistemi Şekil 4.2’de şematik olarak gösterilmektedir (Prasad ve Srivastava 2009; Aksu ve İsoğlu 2006; Wittrup 2007).



Şekil 4.2. Yüzey adsorpsiyon kinetiğinin şematik gösterimi

Adsorpsiyon kinetiğini belirlemede çeşitli kinetik modeller deneysel verilere uygulanmaktadır. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanları dış kütle transferi, partikül içi difüzyon modeli, Lagergren-birinci-derece, yalancı-ikinci-derece ve Elovich kinetik modelleridir (Ho 2006; Erdem ve ark. 2009; Leyva-Ramos ve ark. 2009; Prasad ve Srivastava 2009).

4.5.1. Dış kütle transferi modeli

Adsorpsiyonun birinci basamağında gerçekleşen film difüzyonu, hız-belirleyen bir basamak olup, çalışılan sistem için çözünenin başlangıç hızına bağlı olarak ifade edilmektedir. Genel olarak adsorplanan madde derişiminin t (dk) süresi ile değişimi Eşitlik 4.23 ile gösterilmektedir:

$$\frac{dC}{dt} = -k_t S (C - C_s) \quad (4.23)$$

Burada, C , yığın sıvı fazdaki adsorplananın t anındaki derişimi; C_s yüzeydeki adsorplanan derişimi; k_t , dış kütle transfer katsayısı ve S , kütle transferi için özgül yüzey alanıdır. Adsorpsiyonun başlangıç aşamasında partikül içi direnç ihmâl edilebilir düzeyde olduğu için kütle transferi büyük ölçüde film difüzyon mekanizmasından kaynaklanmaktadır. $t=0$ anında C_s ihmâl edilebilir ve $C=C_0$ olur. Bu yaklaşıma göre Eşitlik 4.23 aşağıdaki gibi basitleştirilebilir.

$$\frac{dC}{dt} = -k_t S \quad (4.24)$$

Adsorban partiküllerinin küresel olduğu kabul edilirse S , Eşitlik 4.25'den hesaplanabilir.

$$S = \frac{6X}{d_p \rho_p} \quad (4.25)$$

Burada X , çözeltideki adsorplanan derişimi (mg dm^{-3}); d_p ortalama partikül çapı (cm); ρ_p ise adsorplananın yoğunluğudur (g dm^{-3}). t 'ye karşı C/C_0 grafiğe geçirilirse grafiğin eğiminden k_t katsayısı belirlenir (Aksu ve İsoğlu 2006).

4.5.2. Partikül içi difüzyon modeli

Partikül içi difüzyon mekanizması için Weber Jr. ve Morris (1963) tarafından önerilen modelde (Eşitlik 4.26), partikül içi difüzyon hızı $t^{1/2}$ 'nin bir fonksiyonu olarak değişmektedir.

$$q_t = f\left(\frac{Dt}{r_p^2}\right)^{1/2} = k_p t^{1/2} + C \quad (4.26)$$

Burada D , difüzyon katsayısı ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$); r_p , partikül yarıçapı (cm); k_p , partikül içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1/2}$) ve C , adsorplanan maddeden kaynaklanan

tabaka kalınlığı ile ilgilidir (mg g^{-1}). Bu modele göre $t^{1/2}$ 'e karşı q_t grafiğe geçirildiğinde, bir doğru elde edilmesi ve doğrunun sıfırdan geçmesi partikül içi difüzyonun hız-belirleyen basamak olduğunu göstermektedir. Elde edilen doğrunun sıfırdan geçmemesi ise, hız-belirleyen basamağın sadece partikül içi difüzyondan kaynaklanmadığını, adsorpsiyon hızının diğer kinetik modellere de bağlı olabileceğini göstermektedir.

Bu modele göre hesaplanan C değeri ne kadar büyükse tabaka kalınlığının etkisi o kadar büyük olur. Çift tabaka kalınlığı, adsorbanın dış yüzey alanı; partikülün boyutu, şekli ve yoğunluğu; çözelti derişimi ve karıştırma hızı gibi parametrelere bağlı olarak değişmektedir. Partikül içi difüzyon genellikle partiküllerin gözenekliliği ile denetlenir. Az gözenekli maddelerin adsorpsiyon kinetiğinin denetiminde partikül boyutu ne kadar büyük olursa, partikül içi difüzyon direncinin katkısı o kadar büyük olmaktadır (Aksu ve İsoğlu 2006; Özcan ve Özcan 2004; Ahmaruzzman ve Sharma 2005).

Bunun yanı sıra partikül içi difüzyon için önerilen diğer bir model, Urano ve Tachikawa (1991) tarafından geliştirilmiştir. Bu modelde adsorpsiyon kapasitesinin karıştırma hızından bağımsız ve dış kütle transfer dirençlerinin ihmâl edilebilir düzeyde olduğu kabul edilmektedir. Buna göre model Eşitlik 4.27 ile ifade edilmektedir.

$$f\left(\frac{q_t}{q_d}\right) = -\left[\log\left(1 - \frac{q_t}{q_d}\right)^2\right] = \frac{4\pi^2 Dt}{2,3 d_p^2} \quad (4.27)$$

Adsorpsiyon sürecinde partikül içi difüzyonun hız belirleyen basamak olduğu durumlarda, Eşitlik 4.27'e göre t 'ye karşı $f(q_t/q_d)$ 'nin grafiğe geçirilmesiyle bir doğru elde edilir ve doğrunun eğiminden D değeri belirlenebilir (Komarova ve ark. 2002).

4.5.3. Lagergren-birinci-dereceden kinetik modeli

Çözeltilerden adsorpsiyon için Lagergren (1898) tarafından önerilen birinci-dereceden hız ifadesi Eşitlik 4.28’de verilmektedir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_d - q_t) \quad (4.28)$$

Burada, q_d , denge zamanında adsorplanan maksimum madde miktarı (mg g^{-1}); q_t , farklı t zamanlarında adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1}); t , süre (dk); k_1 , Lagergren-birinci-dereceden hız sabitidir (dk^{-1}). Eşitlik 4.28’in $t = 0$ ’da $q_t = 0$ ve $t = t$ ’de $q_t = q_t$ sınır koşulları için integrasyonu sonucu;

$$\ln(q_d - q_t) = \ln q_d - k_1 t \quad (4.29)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikten yararlanarak Lagergren-birinci-dereceden kinetik modeli için t ’e karşı $\ln(q_d - q_t)$ grafiği çizilirse, elde edilen doğrunun eğimi $-k_1$ ’i, ordinatı kesim noktası ise $\ln q_d$ ’yi verir (Ahmad ve ark. 2007; Azizian 2004; Ho ve Mc Kay 1999).

4.5.4. Yalancı-ikinci-dereceden kinetik modeli

Yalancı-ikinci-dereceden kinetik model için adsorpsiyon hızı eşitliği aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_d - q_t)^2 \quad (4.30)$$

Burada; k_2 , yalancı ikinci dereceden hız sabitidir ($\text{g mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$). Eşitlik 4.30’un $t = 0$ ’da $q_t = 0$ ve $t = t$ ’de $q_t = q_t$ sınır koşulları için integrasyonu sonucu;

$$\frac{1}{q_d - q_t} = \frac{1}{q_d} + k_2 t \quad (4.31)$$

eşitliği elde edilir. Eşitlik 4.31'in yeniden düzenlenmesi sonucu yalancı-ikinci-dereceden kinetik modelin doğrusal formu olan Eşitlik 4.32 elde edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_m^2} + \frac{1}{q_m} t \quad (4.32)$$

Eşitlik 4.32'den yararlanarak t 'e karşı t/q_t grafiği çizilirse, eğim $1/q_m$, ordinatı kesim noktası da $1/k_2 q_m^2$ olur (Ahmad ve ark. 2007; Cestari ve ark. 2005; Özcan ve ark. 2005; Ho ve Mc Kay 1999).

4.5.5. Elovich kinetik modeli

Elovich eşitliği (Eşitlik 4.33), adsorpsiyon kapasitesine dayanan diğer bir kinetik modeldir.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (4.33)$$

Burada; α , adsorpsiyon başlangıç hızı ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1}$); β , desorpsiyon sabitidir (g mg^{-1}). Chien ve Clayton (1980) $\alpha\beta t \gg 1$ kabulünü yaparak $t = 0$ 'da $q_t = 0$ ve $t = t$ 'de $q_t = q_t$ sınır koşulları için Elovich eşitliğini aşağıdaki şekilde basitleştirmişlerdir:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (4.34)$$

Buna göre $\ln t$ 'ye karşı q_t değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğimi $1/\beta$ 'yı, ordinatı kesim noktası ise $1/\beta \ln(\alpha\beta)$ 'yi verir (Erdem ve ark. 2009; Igwe ve Abia 2007; Ho 2006).

4.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon süreçlerinin aydınlatılmasında termodinamik parametrelerin de dikkate alınması gerekmektedir. Adsorpsiyonun ilerlemesi için gereken minimum enerji büyüklüğü, yalancı-ikinci-dereceden hız sabiti (k_2) değerlerinin kullanılmasıyla Arrhenius denkleminde hesaplanabilir (Eşitlik 4.35).

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4.35)$$

Burada E_a , adsorpsiyonun Arrhenius aktivasyon enerjisi (J mol^{-1}); A , Arrhenius faktörü; R , gaz sabiti ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) ve T , çözeltinin sıcaklığıdır (K). $1/T$ 'e karşı $\ln k_2$ grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden $(-E_a/R)$ hesaplanır. E_a değerinin büyüklüğü, adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal olması konusunda bilgi vermektedir. Fiziksel adsorpsiyon için E_a $5\text{-}40 \text{ kJ mol}^{-1}$ dolaylarında iken, kimyasal adsorpsiyonda ise $40\text{-}800 \text{ kJ mol}^{-1}$ arasında değerler almaktadır (Aksu ve ark. 2008; Özcan ve ark. 2004).

Adsorpsiyon süreci için diğer termodinamik parametreler aşağıdaki eşitliklerden hesaplanmaktadır:

$$K_d = \frac{C_A}{C_\phi} \quad (4.36)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (4.37)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (4.38)$$

Burada; K_d , denge sabiti; C_A (mg dm^{-3}), dengedeki çözeltiden birim hacimdeki adsorplanan madde miktarı; C_C (mg dm^{-3}), çözeltide kalan madde derişimidir. Eşitlik 4.38'e göre $1/T$ 'e karşı $\ln K_d$ grafiğe geçirilerek çizilen van't Hoff grafiğinden ΔH hesaplanır (Nollet ve ark. 2003 ve Özcan ve ark. 2004).

Adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu durum için denge sabiti K_L olacağından, termodinamik parametrelerin hesaplanmasında bu K_L 'nin sıcaklıkla değişiminden yararlanılabilir. Bunun için yukarıda verilen eşitlikler şu şekilde düzenlenebilir (Özcan ve ark. 2005):

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad (4.39)$$

$$\ln K_L = -\frac{\Delta G}{RT} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (4.40)$$

Genel olarak ΔG değeri fiziksel adsorpsiyon için -20 ve 0 kJ mol^{-1} arasında, kimyasal adsorpsiyon için ise -80 ve -400 kJ mol^{-1} arasında değerler alır. Bununla birlikte ΔH 'ın negatif ve 40 kJ mol^{-1} 'den daha küçük bir değerde olması, adsorpsiyonun ekzotermik ve fiziksel olduğunu göstermektedir. Negatif değerli ΔS , gaz veya sıvı ortamında daha düzensiz olan taneciklerin katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinin bir göstergesidir. ΔS değerinin pozitif olması ise adsorpsiyon sırasında katı-çözelti arayüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir (Yu ve ark. 2001; Nollet ve ark. 2003 ve Tang ve ark. 2007).

5. KİLLER

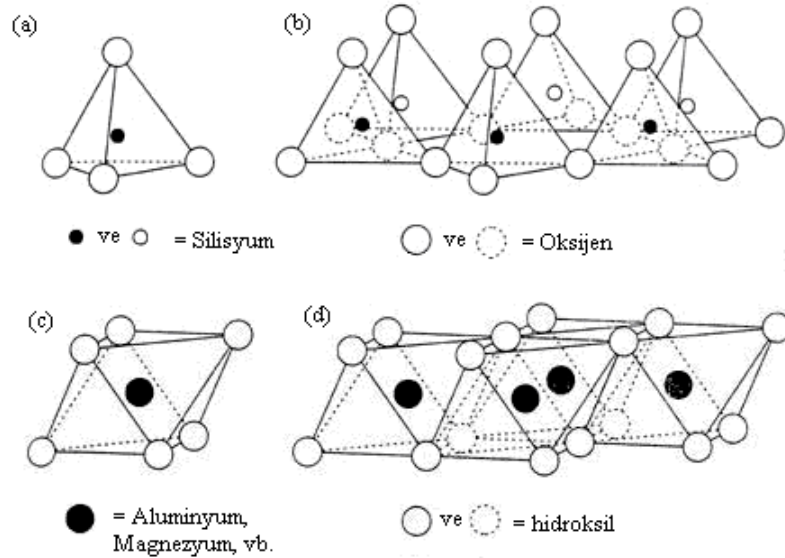
Genel olarak killer, doğal olarak oluşmuş, toprağımsı, ince taneli, yeterli miktarda su katıldığında plastik özelliğı artan, kurutma veya pişirme ile sertleşebilen, kristal yapılı malzemelerdir. Killer yeryüzünde toprak veya tortulu kayaların bileşenleri olarak bol miktarda bulunmaktadır. Partikül boyutu genellikle 4 μ 'dan daha küçük olan ve kol loidal özellik gösterebilen yüklü partiküllerden oluşan kristal yapılar *kil* olarak adlandırılır (Worrall 1986; López-Galindo ve Viseras 2004; İşçi 2007).

Killer kristal yapılı malzemeler olmakla birlikte, farklı oranlarda ve düzenlemelerde kil minerallerinden meydana gelmektedir. Kil ve kil mineralleri farklı terimlerdir. Kil mineralleri, belirli miktarlarda Mg, K, Ca, Na ve Fe içeren hidratlaşmış aluminosilikatlardır. Bazılarında ise alüminyumun yerini kısmen veya tamamen demir ya da magnezyum alır. Çeşitli kimyasal bileşimlerden oluşmakla birlikte smektit, mika, kaolin, illit, klorit gibi temel gruplara ayrılmaktadır. Killer SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , MgO , CaO , K_2O ve Na_2O gibi kil minerallerinin yanı sıra kil minerali olmayan kuvars, kalsit, feldispat, opal, dolomit ve pirit gibi mineralleri ve amorf maddeleri de içerebilen doğal malzemelerdir. Aynı zamanda yapılarında organik madde, çözünebilir tuzlar ve yer değiştirebilir iyonlar bulunabilmektedir. Kilin bileşimi, yapısal özelliklerini önemli oranda etkilemektedir (López-Galindo ve Viseras 2004; Sudo ve ark. 1981; İşçi 2007; Kayıkçı 1989).

5.1. Kil Minerallerinin Genel Yapısı

Kil mineralleri genel olarak T_2O_5 (T=Si, Al...) bileşiminde iki boyutlu tekrar eden tetrahedral tabakalar içeren filosilikatlardır. Şekil 5.1'de silika tetrahedral yapı ve bu tetrahedral yapılardan oluşmuş tetrahedral tabaka gösterilmektedir. Silika tetrahedral yapıda (Şekil 5.1a) silisyum atomu, köşelerdeki dört oksijenden eşit uzaklıkta ve tetrahedralin ortasında yer alır. Bu tetrahedral yapılar, paylaşılmayan köşeleri tabaka dışına yönelmek üzere üç köşesini kendi aralarında paylaşarak tetrahedral tabakaları (Şekil 5.1b)

oluştururlar. Tetrahedral tabakalar birim yapı içerisinde oktahedral yapıların (Şekil 5.1c) oluşturduğu oktahedral tabakalara (Şekil 5.1d) ve katyonlara bağlıdır. İki türlü oktahedral yapı bulunmaktadır. Oktahedral yapıların hepsinde veya $2/3$ 'ünde katyon bulunması durumunda sırasıyla trioktahedral ve dioktahedral adını almaktadır.

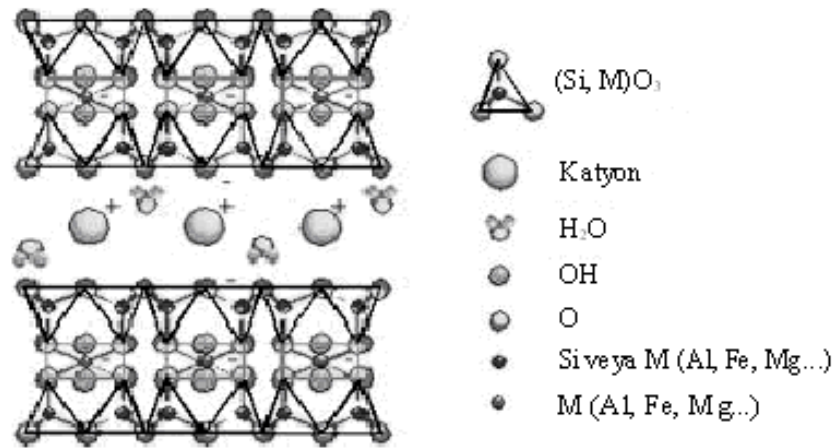


Şekil 5.1. (a) Tek bir silika tetrahedral yapı, (b) Tetrahedral tabaka (c) Tek bir oktahedral yapı ve (d) Oktahedral tabaka

Kil mineralleri, tetrahedral ve oktahedral yapıların oluşturduğu düzlemlerin farklı şekillerde üst üste gelmesiyle oluşmaktadır. Bir oktahedral tabaka ile bir tetrahedral tabakanın bağlanmasıyla 1:1 (T:T) olarak adlandırılan katman oluşur. Bu katmanın oktahedral tabakasının açıkta kalan yüzeyini hidroksil grupları oluşturur. Oktahedral tabaka iki taraftan tetrahedral tabakalar ile bağlanırsa 2:1 (T:O:T) katman oluşur. Bu katmanın her iki yüzünde tetrahedral taban oksijenlerinin hegzagonal örgüsü bulunmaktadır. Bu şekilde bir oktahedral ve bir veya iki tetrahedral tabakadan oluşan tabakaya birim tabaka denir. Kil minerallerinin çoğu bu birim tabakaların birbirleriyle paralel istiflenmesi sonucu oluşur. Her birim tabakanın yana doğru tekrarlanmasıyla birim hücre adı verilen

tam bir birim oluşur (Bailey 1980; Grim 1968; Sudo ve ark. 1981; Luckham ve Rossi 1999).

Kil minerallerinin genel yapısında (Şekil 5.2), katmanlar arasında su ve değişebilen katyonlar bulunmaktadır. Silika tabakasındaki tetrahedral yapıların bazılarının merkezlerine Si^{+4} yerine Al^{+3} ve Fe^{+2} gibi, alumina tabakasındaki Al^{+3} yerine Mg^{+2} , Fe^{+2} , Zn^{+2} , Li^{+} gibi yükseltgenme basamağı daha küçük olan iyonların geçmesi nedeniyle yapıda negatif yük fazlalığı meydana gelmektedir. Bu fazlalık katmanlar arasına giren katyonlar tarafından dengelenerek yapıda elektronötrallik sağlanmaktadır. Katmanlar arasında bulunan Na^{+} , K^{+} , Ca^{+2} , Mg^{+2} gibi iyonlar inorganik ve organik tüm katyonlarla yer değiştirebildiklerinden, bu katyonlar değişebilen katyonlar olarak adlandırılmaktadır (İşçi 2007; Taşer 1998).



Şekil 5.2. Kil minerallerinin genel tabaka yapısı

Kil minerallerinin yapısında bulunan su genel olarak adsorplanmış su ve kristal örgü suyu olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Adsorplanmış su 100-150°C dolaylarında, kristal örgü suyu ise 400-450°C dolaylarında uzaklaştırılabilmektedir. Adsorplanmış su, yüzey suyu ve kırık bağ suyu olmak üzere iki çeşittir. Kırık bağ suyu, kil yapısındaki Si–O–Si veya Al–O–Al bağları tarafından adsorplanan sulardır. Yüzey suyu ise oksijen ve hidroksil düzlemlerine zayıf olarak adsorplanmış sudur (Gemeay 2002; Torun 2007).

5.2. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

Kil mineralleri, yapısal özelliklerine, kimyasal bileşimlerine ve bulundukları ortamlarına göre çeşitli şekillerde sınıflandırılmaktadır. Genel olarak bu sınıflandırmalar aşağıda verildiği gibidir (Malayoğlu ve Akar 1995).

** Minerolojik özelliklerine göre killer*

- Kaolin grubu
- Smektit (montmorillonit) grubu
- Mika grubu
- Klorit grubu
- İllit grubu
- Attapulgit grubu

** Yapılarına göre killer*

- Amorf olanlar (allofan grubu)
- Kristal yapıda olanlar (iki tabakalı, üç tabakalı, karışık tabakalı ve zincir yapılı olanlar)

** Kimyasal içeriklerine göre killer*

- Yüksek alüminyum içerikli
- Boksit içerikli
- Silikat içerikli
- Demir içerikli
- Kalsit içerikli
- Karbonat içerikli

** Fiziksel özelliklerine göre killer*

- Plastik özelliğine göre
- Tane boyutuna göre
- Refrakter özelliğine göre
- Renk özelliğine göre

** Üretildikleri yatak veya bölgeye göre killer*

** Kullanım alanlarına göre killer*

Grim (1968), kil minerallerini yapısal özelliklerine göre genel olarak; amorf (allofan grubu) ve kristal yapıda olanlar (iki tabakalı ve üç tabakalı, karışık tabakalı ve zincir yapılı) şeklinde sınıflandırmıştır.

5.2.1. Amorf yapıdaki kil mineralleri

Kristal özellikleri göstermeyen ve amorf yapıda olan killeri, kimyasal bileşimi $x\text{Al}_2\text{O}_3y\text{SiO}_2z\text{H}_2\text{O}$ şeklinde gösterilen allofan temsil eder. Allofanın bileşimindeki $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 0,5-1,8 arasında olup, bu oranla ters orantılı olarak yapısındaki gibbsit $[\text{Al}(\text{OH})_6]$ miktarı artmaktadır. Allofanlar genellikle volkanik topraklarda ve killerde bulunmakta olup, saf olduğu zaman renksiz ve saydam, yabancı madde karıştığında ise rengi; mavi, yeşil, sarı ve kahverengi renktedir (Grim 1968; Worall 1986).

5.2.2. Kristal yapıdaki kil mineralleri

5.2.2.1. İki tabakalı olanlar

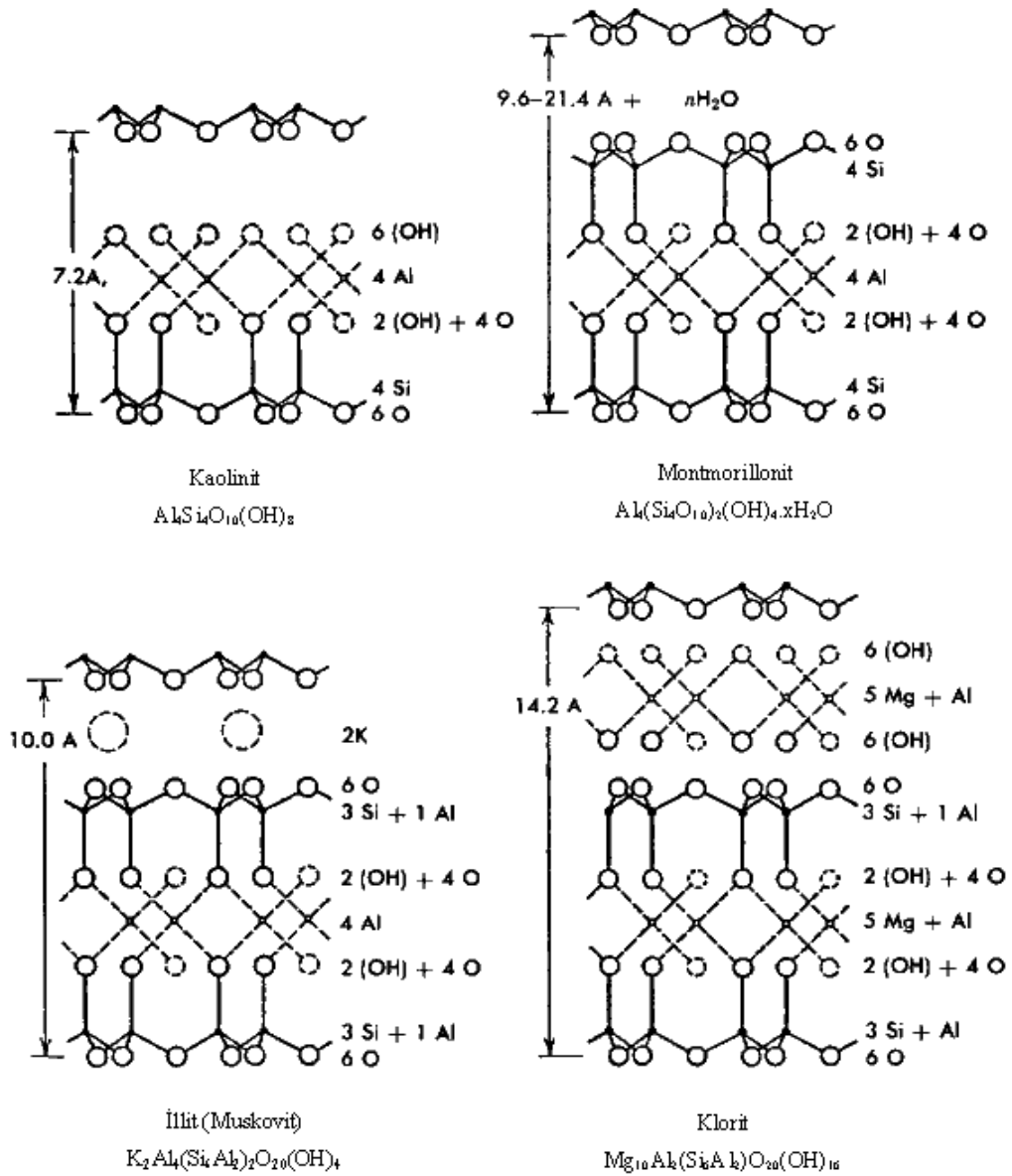
En çok bilinen iki tabakalı kil minerali kaolinittir (Şekil 5.3). Kaolinitin kristal yapısı tabakalarının üst üste dizilmesinden oluşmakta ve her tabaka biri tetrahedral, diğeri oktahedral olmak üzere iki farklı katmanın bileşimi ile meydana gelmektedir. Kaolinitin yapısal formülü $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ şeklinde olup kuramsal bileşimi %46,54 SiO_2 , %39,50 Al_2O_3 ve %13,96 H_2O şeklindedir. Kaolinit kristal yapısında alüminyum, çok az miktarda manzyum, demir veya titan ile yer değiştirebilmektedir (Grim 1968; Worall 1986).

5.2.2.2. Üç tabakalı olanlar

Üç tabakalı kil mineralleri arasında sınıflandırma, tabakaların birbirinden ayrılabilme kolaylığına dayanarak yapılır. Buna göre üç tabakalı kil mineralleri kendi aralarında genişleyen ve genişlemeyen kristal yapılı olmak üzere ikiye ayrılırlar.

a. Genişleyen kristal yapılı olanlar:

En çok bilineni montmorillonittir (Şekil 5.3). Montmorillonit kristali alt ve üstten iki silika tabakası ile kuşatılmış bir gibbsit tabakasından oluşan kristal ünitelerin 2:1 (T:O:T) katmanları şeklinde üst üste gelmesiyle meydana gelmiştir. Silis ve gibsit tabakaları oksijen atomuyla birbirine bağlanmıştır.



Şekil 5.3. Bazı kil minerallerinin yapısı

$\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2(\text{OH})_4$ genel formülüyle gösterilen montmorillonit kristal üniteleri birbirine H_2O ve katyonlar ile bağlanmış olup, kristallerin çapları 0,01-2 μm arasında değişmektedir. Kristal üniteleri arasındaki uzaklık kolayca genişleyebildiğinden katyonlar ve su molekülleri üniteler arasına girebilmektedir. Böylece montmorillonit miktarı yüksek olan killeri içerdikleri değişebilir katyonların doğasına bağlı olarak önemli miktarlarda şişme veya büzülme gösterebilirler. Montmorillonitte hidrojen bağları bulunmamaktadır. Dış taraftaki tabakaların her ikisi de silika tabakaları olduğu için yüzeydeki hidroksil grupları açıkta değildir. Montmorillonit tabakalarını yalnızca van der Waals kuvvetleri tuttuğu için kaolinit mineralinden daha zayıfca tutulurlar ve katyon değişim kapasiteleri (KDK) kaolinitin 10-12 katı kadardır (Yalçın 1997; Worall 1986).

Montmorillonit, yüksek KDK ($0,9 \text{ mekv g}^{-1}$), yüzey alanı ($600\text{-}800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), yüzey reaktivitesi, adsorplayıcı özelliği ile teknolojik ve çevresel açıdan kimyasal uygulamalarda sıkça kullanılmaktadır. Montmorillonitin boya, mürekkep, cila, kozmetik ve kirliliklerin giderilmesindeki pratik kullanımı, bu kili daha cazip hale getirmektedir (Carrado 2000; Benjelloun ve ark. 2001).

Montmorillonitte, alüminyum çinko ile yer değiştirirse sosonit, demir ile yer değiştirirse nontronit, magnezyum ile yer değiştirirse hektorit oluşmaktadır. Hektorit aynı zamanda lityum da içermektedir. Yapıda Al^{+3} yerine yükseltgenme basamağı daha küçük olan iyonların geçmesi nedeniyle yapının elektriksel dengesi bozulmakta ve yapıda pozitif yük eksikliği doğmaktadır. Bu eksiklik Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} gibi alkali veya toprak alkali iyonların birim tabaka arasına girmesi ile dengelenmektedir (Kayıkçı 1989; Gemeay 2002).

Montmorillonit grubu minerallerin diğer minerallerle karışımına ve bunların özelliklerini bozmadan yer değiştirmiş olanlarına bentonit adı verilmektedir. Bentonit ile ilgili ayrıntılı bilgi Bölüm 5.3'de verilmektedir.

b. Genişlemeyen kristal yapıları olanlar:

Bu gruptaki killerin en yaygın olanı mikalara benzer yapıda olan illit grubu mineralleridir (Şekil 5.3). İllitin yapısal formülü $\text{K}_2\text{Al}_4(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ şeklinde olup yapısı trioktahedral, 2:1 (T:O:T) şeklinde düzenlenir. İllitin kimyasal ayrışmasında tetrahedral tabakadaki beş Si'dan birinin yerine Al

geçmiştir. Oktahedral tabakadaki Al^{+3} ve Mg^{+2} iyonları, Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonları ile yer değiştirirler. İllitler ince taneli mikalara bağlı olarak bulunmakta ve silikat tabakaları arasındaki eksik olan K'ların yerini ise su doldurmaktadır. İllitlerin genişleme kapasitesi de hidrasyon derecesine uygundur. İllitler doğada, killerin yapısında yaygın olarak ve genellikle montmorillonit ve kaolinit ile birlikte bulunmaktadır (Grim 1968; Worall 1986).

5.2.2.3. Karışık tabakalı olanlar

Karışık tabakalı kil minerallerinin en yaygın olanı yeşil renkli ve demirce zengin olan kloritlerdir (Şekil 5.3). Bunlar yapısal özelliklerinden dolayı kolayca yer değiştirebildikleri için birçok klorit türü oluşmuştur. Kloritin yapısı trioktahedral mika tabakaların brunit yapısında bir bağlayıcı ile bağlanarak yinelenmesinden oluşmaktadır. Kloritin formülü $[(Mg_{10}Al_2)(SiAl_2)O_{20}(OH)_{16}]$, dioktahedral, 2:1 (T:O:T) + brunit] şeklindedir (Grim 1968).

5.2.2.4. Zincir yapıda olanlar

Zincir yapıdaki kil minerallerinin en yaygın olanı sepiyolittir. Sepiyolit ile ilgili ayrıntılı bilgi Bölüm 5.4'de verilmektedir.

5.3. Bentonit

Büyük ölçüde montmorillonit ve montmorillonitten izomorfik iyon değişimleri ile türemiş olan beidelit, hektorit ve nontronit gibi kil minerallerini içeren maddelere *bentonit* adı verilmektedir. Bentonitler %75 veya daha fazla montmorillonit içermekle birlikte içinde safsızlık olarak kaolin ve illit gibi diğer kil mineralleri ile jips, kuvars, rutil, kalsit, dolomit ve volkanik kül gibi kil minerali olmayan maddeler de bulundurmaktadırlar.

Bentonitler suda kolay çözünüp dağılırlar ve içerdikleri montmorillonit mineralinin özelliklerine göre az veya çok su ile şişerler. Na-bentonitler, Ca-bentonitlere göre daha fazla şişme özelliği göstermektedirler. Şişen bentonitlerin

sulu süspansiyonlarında pH değeri 8,5-9,5; şişmeyen bentonitlerde ise 4-7 arasındadır. Şişen bentonitler yeşil, gri ve krem renginde; şişmeyenler ise yeşil, kırmızı ve kahverenginin farklı tonlarında renkler almaktadır (Adamis ve Williams 2005; Albayrak 1990).

Ticari bentonitler H_2SO_4 'e karşı gösterdikleri reaksiyona göre dört gruba ayrılmaktadırlar:

a. Alkali bentonitler: Asit ile reaksiyona girdiklerinde özelliklerini korurlar ve kolayca yer değiştiren alkali bazları içerirler.

b. Alkali yarı bentonitler: Yer değiştirebilen alkali bazları içerirler ve asitle reaksiyona girdiğinde özelliklerini kaybederler.

c. Toprak alkali bentonitler: Yer değiştirebilen toprak alkali bazları içerirler ve alkali tuz ile reaksiyona girdiklerinde bentonit özelliği kazanabilirler.

d. Toprak alkali yarı bentonitler: Asitle işleme sokulduktan sonra alkali bentonit özelliği kazanamazlar (Seyhan 1972).

Bentonit, doğal ve kolay bulunabilir olması, fiziksel ve kimyasal dayanıklılığının olması, şişme özelliğine ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması gibi avantajlarından dolayı endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Bentonitin kimyasal bileşimi kullanım alanını etkilemektedir. Bentonitin başlıca kullanım alanları kısaca şunlardır:

1. Atıksu arıtımında: Bentonitler suda kolaylıkla dağılma ve etkili adsorpsiyon özellikleri nedeniyle endüstriyel atıksuların arıtımında sıklıkla kullanılan doğal malzemelerdir.

2. Seramik endüstrisinde: Bentonit, seramik hamurunun plastikliğini geliştirerek çalışma kolaylığı sağlamaktadır. Seramik çamurunun homojen karışmasını sağlayarak, kurumaya bağlı çatlamaları ve seramiğin piştikten sonraki kırılganlığını azaltmaktadır.

3. Gıda endüstrisinde; bentonitin proteinleri ve büyük moleküllü bileşikler adsorplama özelliğinden yararlanılarak, şarap, likör, bira, meyva suları ve sirke üretiminde bulanıklık veren bazı yabancı maddelerin giderimi yapılabilmektedir. Özellikle tahıl tohumlarında oluşan toksik küflerin uzaklaştırılması amacıyla modifiye edilmiş bentonit adsorban olarak kullanılmaktadır. Yağ endüstrisinde bitkisel yağların ağartılmasında asit-

aktifleştirilmiş bentonitler kullanılmakta, tatlarının ve dayanıklılığının iyileştirilmesinde faydalı olmaktadır. Ayrıca şeker kamışı şerbetinin renginin gideriminde, saflaştırılmasında ve berraklaştırılmasında kireçle birlikte bentonit de kullanılmaktadır.

4. İlaç, farmasotik ve kozmetik endüstrisi: Bentonitin en çok kullanıldığı alanlardan biridir ve küçük miktarlarda kullanımı yeterlidir. Morfin, kokain ve nikotin toksikliğine karşı bentonitler panzehir etki göstermektedir. Radyolojik ölçümler için kullanılan $BaSO_4$ süspansiyonlarının etkinliğini azaltmaktadır. Ayrıca bentonit, bazı antibiyotiklerin kararlılığının arttırılmasında, saflaştırmada, vitamin derişimlerinin hazırlanmasında, krem, diş macunu ve çeşitli kozmetik ürünlerin üretiminde de kullanılmaktadır.

5. Petrol endüstrisinde; bentonitin emülsiyonlaştırıcı ve katalizör etkisinden faydalanılmaktadır. Genel olarak sondaj çamuru, alkilleme ve izomerizasyon gibi reaksiyonlarda katalizör ve ağartıcı adsorban olarak kullanılmaktadır. Katran ve asfalt malzemelerinin viskozitesini azaltmak amacıyla da bentonit kullanılmaktadır.

6. Döküm endüstrisi; bentonitin koloidal özelliği ve yüksek plastisitesi nedeniyle katıldığı kuma bağlayıcı özellik kazandırmasından dolayı en çok kullanıldığı yerlerden birisidir.

7. Çimento üretimi: Bentonit eklenmesi, çimento ve beton harçlarının homojen olmasını sağlamakta, hava ve su geçirme özelliğini ve donma zamanını azaltarak betonun dayanıklılığını arttırmaktadır.

8. Boya ve mürekkep üretimi: Bentonitler inert dolgu maddesi olarak hem yağ-esaslı hem de su-esaslı boyalarda kullanılmaktadır. Bu amaçla bentonitin süspansiyon, kıvamlaştırıcı, emülsiyonlaştırıcı ve pıhtılaşmayı azaltıcı etkisinden yararlanılmaktadır.

9. Kağıt endüstrisinde; kağıt üretiminde dolgu maddesi olarak daha çok kaolinit kullanılmakla birlikte kağıt hamuru harcına %1 bentonit katılması, zift, katran, yağlar ve reçinensi maddelerin toplanmasını önleyici etki yapmaktadır. Ayrıca eski gazete kağıtlarının mürekkeplerinin giderilmesinde, bentonit adsorban olarak kullanılmaktadır.

10. Bağlayıcı ajan olarak: Bentonit, demir filizlerinin, hayvan yemlerinin ve diğer bazı ince taneli katıların peletleştirilmesinde bağlayıcı ajan olarak kullanılmaktadır. Daha çok şişme özelliği göstermelerinden dolayı Na-bentonit tercih edilmektedir. Bentonit kullanımı hayvan yeminin besinsel değerini arttırmaktadır.

11. Katalizör olarak: Bazı organik madde sentezlerinde bentonit katalizör ve katalizör desteği olarak kullanılmaktadır. Bentonit yüzeyin negatif olmasından dolayı elektron verici olarak çevresel atığa neden olmayan bentonit tercih edilmektedir.

12. Temizlik malzemeleri üretimi: Bentonitler, koloidal özellikleri, emülsiyon ve dispersiyon yapıcı olmaları ve deterjan etkileri nedeniyle deterjan ve sabun üretiminde kullanılmaktadırlar. Na-bentonitler su yumuşatma özelliğine de sahiptirler.

13. Lastik ve kauçuk üretimi: Bentonitik killer kalınlaştırma ve stabilize etme amacıyla latekse katkı maddesi olarak kullanılmaktadırlar.

14. Yangın söndürücü olarak: Özellikle orman yangınlarında bentonitin su tutma özelliğinden yararlanılmaktadır.

15. Yapıştırıcı üretiminde; bentonitin yüksek dispersiyon ve süspansiyon yapıcı özelliklerinden yararlanılmaktadır.

16. Smektit-organik kompleksleri: Bentonit eklenmesi, iyon değişim reaksiyonları ile elde edilen smektit-organik komplekslerine hidrofobik ve olefinik özellik kazandırmaktadır.

17. Radyoaktif atıkların arıtımı: Yüksek katyon değişim kapasitelerinden dolayı bentonitik killer ^{137}Cs ve ^{90}Sr izotoplarının sulardan uzaklaştırılmasında kullanılmaktadırlar (Albayrak 1990; Bergaya ve ark. 2006; Velde 1992).

Türkiye, bentonit rezervleri açısından zengindir. Bentonit Türkiye’de mağmatik kayalar, volkanik çökeltilerin içinde düzensiz bir biçimde yataklanmalar göstermektedir. Türkiye’deki bentonit yatakları rezervleri Çizelge 5.1’de verilmektedir (DPT 2001).

Çizelge 5.1. Türkiye’deki bentonit yatakları

Yeri	Rezervi (Ton)
Ankara-Kalecik-Hancılı	19.000.000
Ankara-Keskin-Besler	240.000
Artvin-Derinköy	800.000
Çankırı-Çerkes-Bayındır	43.000
Çankırı-Eldivan-Küçük Hacibey Köyü	300.000
Çankırı-Eldivan-Büyük Hacibey Köyü	100.000
Çankırı-Ilgaz-Kızılibrik	200.000
Çankırı-Eskipazar-Başpınar	800.000
Çorum-Sungurlu-Mecitözü	400.000
Edirne-Enez	50.000.000
Giresun-Tirebolu	4.000.000
İstanbul-Şile-Kızılcaaköy-Çamaşırdere	180.000
Konya-Sağlık	2.400.000
Konya-Sille	24. 000
Ordu-Fatsa-Ünye	2.564.000
Tokat-Reşadiye-Akdoğan-Kaşpınar	200.000.000
Trabzon-Araklı-Arşın-Yolüstü	60.000
Toplam bentonit rezervi	281.111.000

5.4. Sepiyolit

Formülü $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ şeklinde olan sepiyolit, yapısında magnezyum hidrosilikat içeren doğal bir kil mineralidir. Sepiyolit, tetrahedral ve oktahedral tabakaların istiflenmesi sonucu oluşmuş olup (2:1) lifsi bir yapıya ve lif eksenini boyunca uzanan kanal boşluklarına sahiptir. Kanallarda, Ca ve Mg iyonları ile değişen miktarlarda zeolitik su bulunur. Bununla birlikte su, zincir kenarlarında bulunan oktahedral tabakadaki Mg koordinasyonuna bağlı kristal suyu, oktahedral tabakadaki hidroksil gruplarının bozunması sonucu oluşan bünye suyu ve yüzeyde adsorplanmış yüzey suyu şeklinde bulunmaktadır (Sabah ve Çelik 1998; Balcı 1996).

Sepiyolit genellikle ince taneli, toprağımsı ve kaygan görünümlü olup, organik madde içeriğine bağlı olarak beyaz, krem, gri, kahverengi veya siyah renkli olabilmektedir. Serpantinlerin ayrışması sonucu oluşan ikincil bir mineral olan sepiyolit oluşması için uygun pH değeri 8-8,5 dolaylarındadır.

Sepiyolit, yüksek yüzey alanı ($150-320 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ve KDK'sına (30-50 mekv/100 g) bağlı olarak yüksek adsorpsiyon kuvvetine sahiptir. 300°C 'nin üzerine ısıtıldığında, yapısal değişikliklere ve gözeneklerin bozunmasına bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Sepiyolit genellikle su ve amonyak gibi polar moleküller ile polar olmayan bileşikler ve daha az miktarda metil ve etil alkollerini adsorplayabilmektedir. Ancak polar olmayan bileşiklerin adsorpsiyonu dış yüzeylerle sınırlı olup, tutulan molekülün boyutuna ve şekline bağlıdır (Sabah ve Çelik 1998; Murray ve Zhou 2006).

Sepiyolit, kristal yapısı, gözenekliliği, adsorpsiyon kapasitesi, yüksek yüzey alanına sahip olması, mekanik dayanıklılığı, ısısal duyarlılığı vb. özelliklerine bağlı olarak, endüstride yaygın kullanım alanına sahiptir. Bunlardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

1. Adsorban olarak kullanımı: Sepiyolit'in inert olması ve yüksek adsorpsiyon özelliğine sahip olması, atıksu arıtımı, sondaj atıklarının temizlenmesi gibi süreçlerde, tarımda çeşitli kimyasalların ve böcek öldürücülerin adsorplanmasında adsorban olarak kullanılmasını sağlamaktadır.

2. Katalizör ve katalizör desteği olarak kullanımı: Sepiyolit, hidrojenasyon, desülfürizasyon, dimetilizasyon gibi süreçlerde katalizör ve katalizör desteği olarak kullanılmaktadır.

3. Kalınlaştırıcı ve tiksotropik olarak kullanımı: Sepiyolitle hazırlanan süspansiyonlar, yüksek viskozitesinden dolayı kozmetik, yapıştırıcı, boya, kaplama ve gübre üretiminde kalınlaştırıcı olarak, boya, asfalt kaplamaları, gres yağı ve kozmetik ürünlerde de tiksotropik olarak kullanılmaktadır.

4. Katkı maddesi olarak kullanımı: Kauçuk, ilaç, kağıt, hayvan yemi, seramik ve deterjan endüstrisinde bağlayıcı veya dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır (Murray ve Zhou 2006).

Türkiye'de sepiyolit Eskişehir yöresinden elde edilmektedir. Eskişehir dolayında oluşan sepiyolit yataklarının tabanında, sedimanter manyezit tabakası,

üzerinde de dolomit ve sepiyolit seviyeleri bulunmaktadır. Bölgedeki sepiyolit rezervi Çizelge 5.2’de verilmektedir.

Çizelge 5.2. Türkiye’deki sepiyolit yatakları

Yeri	Rezervi (Ton)
Yörükçayır	4.680.000
Kepeztepe	3.200.000
Çerkezkireç	32.000.000
Söğütlük	16.800.000
Toplam sepiyolit rezervi	56.680.000

5.5. Katyon Değişim Kapasitesi (KDK)

Bir katyonun yerini diğer katyonun alması, *katyon değişimi* olarak bilinmektedir. Bu yolla adsorplanacak veya değişecek katyonun miktarı *katyon değişim kapasitesi* (KDK) olarak adlandırılmaktadır. KDK, 100 g mineralin adsorpladığı katyonun miliekuivalent değeri (mekv/100 g) olarak ifade edilmektedir. Bazı kil minerallerinin KDK değerleri Çizelge 5.3’de verilmektedir. (Kayıkçı 1989; Grim 1968).

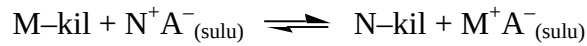
Çizelge 5.3. Bazı kil minerallerinin pH=7’de belirlenmiş KDK değerleri (Grim 1968)

Kil mineralleri	KDK sınırları (mekv/100 g kil)
Montmorillonit	80-150
Vermikülit	100-150
Zeolit	170-260
Sepiyolit-atapulgit	20-30
Halloysit.2H ₂ O	5-10
Halloysit.4H ₂ O	10-40
İllit	10-40
Klorit	10-40
Kaolinit	3-15

Bölüm 5.1’de anlatıldığı gibi, kil mineralleri yapısındaki negatif yük fazlalığını dengelemek için izomorfik yer değiştirmelerle düşük değerlikli bir katyonun, daha büyük değerlikli bir katyon ile yer değiştirmesi gerekmektedir. Yapıdaki yük eksikliği, bazı M^+ katyonlarının yapıya dıştan adsorpsiyonu ile karşılanmaktadır. M^+ tipi katyonları adsorplamış kil, M-kil şeklinde gösterildiğinde, kil suda aşağıdaki gibi bir miktar iyonlaşır.

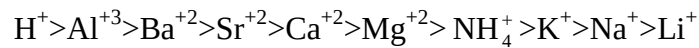


M^+ katyonunun, N^+ gibi diğer bazı katyonlarla yer değiştirmesi için kilin, NA gibi bir N^+ tuzu çözeltisi ile reaksiyonu aşağıdaki gibi gerçekleşir.



N^+ ile yer değiştiren M^+ ’nın miktarı kullanılan NA çözeltisinin derişimine, M^+ ve N^+ katyonlarının boyutlarına, her iki katyonun değerliklerine ve MA ürününün çözünürlüğüne bağlıdır.

Değişim tepkimeleri tersinir, stokiyometrik ve difüzyon denetimlidir. Hemen hemen bütün iyon değişim süreçleri adsorpsiyon veya desorpsiyonun eşliğinde yürümektedir. Her katyon aynı oranda yer değiştirme özelliğine sahip değildir ve tek bir yer değiştirme dizisi verilmesi de olanaksızdır. Bu sıra; deney koşullarına, katyona ve kilin özelliklerine bağlıdır. Katyonların adsorpsiyonunda yaklaşık bir sıralama aşağıdaki gibi verilebilir.



Buna göre; H^+ veya Ca^{+2} , Na^+ ile kolayca yer değiştirebilir, ancak bunun tersi kolayca gerçekleşemez. Eğer kil üzerinde adsorplanmış Ca^{+2} ’nin NaCl çözeltisi kullanılarak Na^+ ile yer değiştirmesi istenirse, oldukça derişik bir NaCl çözeltisi kullanılması gerekmektedir. Diğer taraftan, eğer kil üzerinde Na^+ adsorplanmışsa, seyreltik bir $CaCl_2$ kullanılarak Na^+ ’nın Ca^{+2} ile yer değiştirmesi sağlanabilir. (Worrall 1986; Albayrak 1990).

Killerde katyon değişiminin nedenleri şöyle özetlenebilir:

1. Kırık bağlar: Silika-alumina birimlerinin kenarlarındaki kırık bağlar, değişebilir katyonlarla dengelenmiş olan doyurulmamış yükler oluştururlar. Tanecik boyutu küçüldükçe kırık bağ sayısı ve buna bağlı olarak KDK artar. Ayrıca örgü yapısının bozulması da kırık bağ sayısını arttıracığından KDK'yı artırır. Kaolinit, sepiyolit ve haloysitteki KDK'nın en büyük nedeni kırık bağlardır. Smektit ve vermikulitte ise kırık bağlar KDK'nın küçük bir kısmından sorumludur. Genel olarak pH arttıkça tetrahedral tabakadaki hidroksil gruplarının iyonlaşması artacağından negatif yük artar, pozitif yük azalır.

2. Örgü içi yer değiştirme: Örgü içinde tetrahedral tabakadaki Si^{+4} ve Al^{+3} 'ün daha düşük değerlikli katyonlarla yer değiştirmesi ile örgü içinde negatif yük fazlalığı oluşur. Dengelenmemiş yüklerin çoğu adsorplanmış katyonlarla dengelenmektedir. Smektit ve vermikülitteki KDK'sinin yaklaşık olarak %80'i örgü içindeki yer değiştirmelerden kaynaklanmaktadır.

3. Açıktaki hidroksillerin hidrojeni: Yapıdaki düzlemde açıktaki hidroksil iyonları, diğer değişebilir katyonlarla yer değiştirebilir (Grim 1968).

Katyon değişimi; kilin doğasına, katyonların özellik ve deşişimine, ortamda bulunan anyonların özellik ve deşişimlerine, tanecik boyutuna, sıcaklığa ve ortamın pH'sına bağlıdır (Grim 1968).

İyonun değerliği arttıkça yer değiştirme gücü de artar. Örneğin; H^+ iyonunun, +2 veya +3 değerlikli iyonlarla, iyon yarıçapı büyüdükçe yer değiştirmesi kolaylaşmaktadır. Çözeltide bulunan anyonun durumu da katyonun yer değiştirmesini etkilemektedir. Eğer anyon kil tarafından kolayca tutulursa, katyonun da kil tarafından tutulmasının artması beklenebilir (Sabah ve Çelik 1998).

KDK belirlenmesi için çeşitli yöntemler önerilmiştir. Bu yöntemler genel olarak kil yapısındaki katyonların, amonyum, K, Na, Ba, metilen mavisi, trikloroheksaminkobalt kompleksi, gümüş tiyoüre, bakır(II) etilendiamin gibi katyonik türlerle yer değiştirmesi temeline dayanmaktadır. Kil minerallerinin bu katyonlara ilgisi yüksektir. Değişimin yapıldığı çözeltideki iyon deşişimindeki azalmanın ölçülmesiyle doğrudan uygulanabilen yöntemlerdir. Alkilamonyum gibi organik katyonlarla değişim ise tabakalar arası genişlemenin belirlenmesi ve

yük yoğunluğunun hesaplanmasına dayanan dolaylı bir yöntemdir (Meier ve Kahr 1999).

En çok kullanılan yöntem amonyum asetat yöntemidir. Metilen mavisi yöntemi (Taylor 1985), diğer yöntemlere göre daha hızlı ve kolay bir yöntemdir. Standart bir metilen mavisi çözeltisinden kil üzerine adsorpsiyon gerçekleştirilerek adsorplanan derişim UV-spektroskopisinde metilen mavisinin maksimum absorbans gösterdiği dalga boyu olan 663,5 nm'deki absorbans değerleri okunarak belirlenir. Adsorplanan madde miktarından yola çıkarak KDK, 100 g kil üzerine adsorplanmış miktarın mekv veya mmol değeri olarak hesaplanır.

5.6. Killerin Modifikasyonu

Ucuz ve kolay bulunabilirlikleri, şişme ve kolloidal yapıda bulunmaları gibi özellikleri, yüksek yüzey alanları, yüksek adsorpsiyon kapasiteleri ve bunlara bağlı olarak da kolay modifiye edilebilmeleri sebebiyle killer, son yıllarda geniş uygulama alanları bulmaktadır. Killerin modifikasyonu ile yüzey özellikleri değiştirilerek adsorpsiyon verimi artırılabilir. Modifikasyon işlemi termal, hidrotermal ve kimyasal yolla gerçekleştirilebilmektedir. Bunun için; asit aktivasyonu, ısı ile aktivasyon ve organik katyonlarla iyon değişimi yöntemleri sıklıkla kullanılmaktadır (Bergaya ve Lagaly 2001; Holzheu ve Hoffmann 2002).

Doğal killer apolar ve iyonik olmayan organik bileşikler için etkili adsorban değildirler. Doğal killerin değişebilen anorganik katyonları (örneğin; Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi) suda kuvvetli bir şekilde hidratlaşırlar ve kil yüzeyine hidrofilik bir özellik kazandırırılar. Anorganik katyonların uzun alkil zincirli organik hidrokarbonlarla yer değiştirmesi, organofilik karakterli organo-killeri verir. Organik katyonun alkil grupları tabakalar arasına bağlanır. Killerin modifikasyonu için en yaygın olarak kullanılan yüzey aktif maddeler, uzun zincirli alkil amonyum (tetrametilamonyum, hekzadesiltrimetilamonyum, dodesiltrimetilamonyum, benziltrimetilamonyum ve tetrametilfenilamonyum) tuzlarıdır (Jaynes ve Vance 1999; Shen 2001).

5.7. Killerin Karakterizasyonunda Kullanılan Bazı Yöntemler

Killerin tanınmasında yalnızca kimyasal analizler yeterli olmamakta ve bu nedenle yapısal olarak da incelenmeleri gerekmektedir. Kil mineralleri çok ince taneli olduğu için, basit mikroskoplar kristal morfoloji çalışmaları için yetersiz kalmaktadır. Killer hakkında modern bilgilerin çoğu, X-ışınları kırınımı ve elektron mikroskopları yardımıyla edinilmektedir. Bu cihazlar ile kil yapısının genel modelleri yorumlanmakta, kimyasal bileşimindeki anormallikler açıklanmakta ve kil minerallerinin sınıflandırılması yapılabilmektedir. Termogravimetrik analizler ve bazı spektroskopik yöntemler de killerin karakterizasyonunda kullanılabilmektedir (Krauskopf 1984).

5.7.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Bu yöntemde, katı örnek yüzeyi raster düzeninde yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Raster, bir katot-ışınları tüpü veya bir televizyondaki tarama düzeni ilkesine benzer bir tarama şekli olup bu sistemde, önce bir elektron demetiyle yüzey boyunca düz bir doğru üzerinde (x yönünde) tarama yapılır, ardından demet başlangıç pozisyonuna döner ve aşağı doğru (y yönünde) standart belirlenmiş bir miktar kadar kaydırılır. Bu işlem sözkonusu yüzey alanı tamamen taranana kadar tekrarlanır. Bu tarama işlemi sırasında yüzey üstünde (z yönü) bir sinyal alınır ve görüntüye dönüştürüleceği bir bilgisayar sisteminde toplanır. SEM, katı yüzeylerin davranışlarının anlaşılması için gerekli olan bazı morfolojik ve topografik bilgi sağlar (Skoog ve ark. 1998).

5.7.2. X-ışınları kırınımı (XRD) yöntemi

X-ışınlarının kırınımı ilk olarak 1912 yılında von Laue tarafından keşfedilmiş ve daha sonraki yıllarda bu süreci temel alan XRD, kristal yapılarıdaki atomların geometrik düzeni ve kristal tabakaları arasındaki uzaklıkların belirlenmesinde önemli bir yöntem haline gelmiştir. XRD, metallerin, polimerik malzemelerin, kristal fazındaki karışımların, nano-partiküllerin, ince filmlerin ve

maddesel özelliklerin (örgü, gerilme gibi) daha iyi anlaşılmasını sağlamaktadır. Her bir kristalin tabaka için bu kırınım özellikleri karakteristiktir ve kristali tanımlar.

X ışınları, dalga boyları 0,01 nm-10 nm arasında değişen, yüksek enerjili elektromanyetik ışınlardır. Görünür bölge ışınlarına göre daha küçük dalga boyuna sahip X ışınlarının maddeye nüfuz edici özelliği daha fazladır.

Kırınım çalışmaları için kristalin örnek homojen ince bir toz haline gelene kadar öğütülür. XRD, analiz sırasında numuneyi bozmaz ve çok az miktardaki numunelerin dahi (sıvı, toz, kristal ve ince film halindeki) analizlerinin yapılmasını sağlar. Analiz sırasında çok büyük sayıda küçük kristal tanecikleri bütün olası yönlerde yönlenirler. Böylece bir X-ışını demeti malzeme içinden geçerken çok sayıda partikülün bütün mümkün düzlemler arası boşluklarda yansımaları için Bragg şartını (Eşitlik 5.1) yerine getirecek şekilde yönlenmiş olması beklenir. Bragg eşitliği, William Lawrence Bragg tarafından türetilmiş θ açısı ile tabakalar arası uzaklığı ilişkilendiren bir eşitliktir:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (5.1)$$

Burada n , bir tam sayıyı; d kristal yapıdaki tabakalar arası mesafeyi; ise ışınımın dalga boyunu göstermektedir.

Bilinmeyen bir malzemenin toz kırınım desenlerden yararlanarak tanımlanması, çizgilerin θ veya 2θ cinsinden pozisyonlarına ve bağlı şiddetlerine bağlıdır. Kırınım açısı 2θ belli bir grup düzlemler arası açıklık tarafından belirlenir; Bragg eşitliği yardımıyla bu d mesafesi kaynağın bilinen dalgaboyundan ve ölçümün yapıldığı açıdan hesaplanır. Çizgi şiddetleri her bir düzlem kümesindeki atomik yansıtma merkezlerinin türüne ve sayısına bağlıdır (Skoog ve ark. 1998; Yıldız ve ark. 1997).

5.7.3. Termogravimetrik analiz (TGA)

TGA, kontrollü bir sıcaklık programı yardımıyla maddenin bazı fiziksel özelliklerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü termal analiz

yöntemlerinden biridir. Sıcaklık artışına karşılık örneğin kütlesindeki azalmanın ölçülmesiyle elde edilen sıcaklık-kütle/kütle yüzdesi eğrilerine termogram denir. Diferansiyel termal analiz (DTA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) gibi diğer termal analiz yöntemlerine göre uygulama alanları kısıtlı olan TGA, özellikle polimerik ürünlerin bozunma mekanizmalarının aydınlatılmasında, bir örneğin absorbe ettiği nem miktarının belirlenmesinde, yapının organik ve anorganik kompozisyonunun belirlenmesinde ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen yükseltgenme reaksiyonlarının kinetiğinin incelenmesinde sıkça kullanılmaktadır.

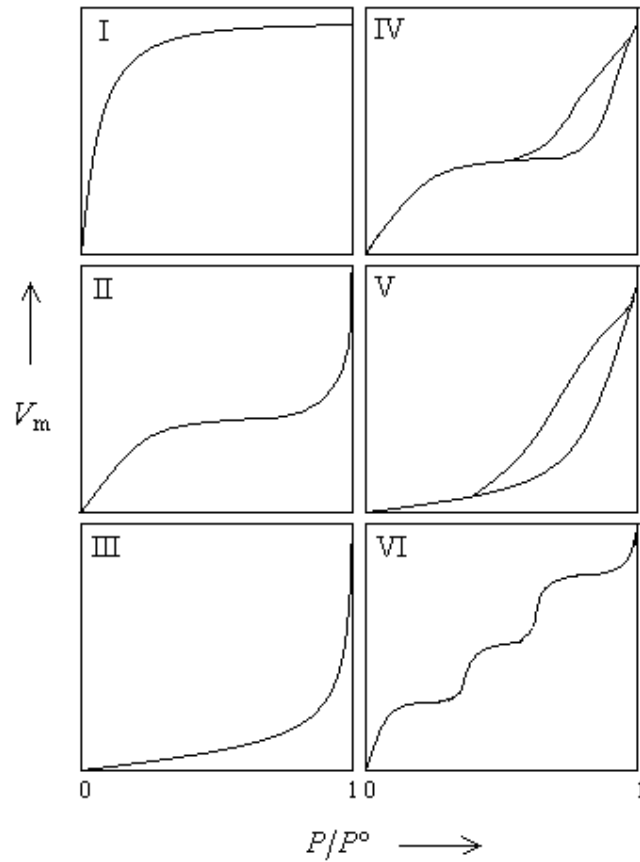
TGA'da genellikle 5-25 mg arasında numune ile çalışılır ve kullanılan mikroterazi bu boyutta bir kütle değişimini hassas bir biçimde ölçebilir. Örnek, bir kap içerisinde kuartz kollara sahip terazinin bir kefesine yerleştirilir. Terazî kolu, bir elektromıknatısın kutupları arasına yerleştirilmiştir. Kütle değişimi ile birlikte terazî denge konumundan uzaklaştığında elektromıknatıstan akım geçirilerek bir elektromanyetik alan oluşturulur ve terazî kolu ilk konumuna geri döndürülür. Bu akım örneğin kütlesindeki değişim ile doğru orantılıdır ve bir kütle/kütle kaybı sinyaline dönüştürülerek kaydedilir. Ölçüm sırasında örneğin kütlesinde meydana gelen azalmaların nedeni yapıdan uçucu bileşenlerin ayrılması ve yapısal bozunmalardır.

Kil numunelerinin analizinde numune 1000°C'ye kadar düzenli olarak artan bir sıcaklıkla ısıtılır. Isıtma sırasında meydana gelen buharlaşma, kristallenme ve modifikasyon, bozulma ve erime gibi dehidratasyon, ve oksidasyon reaksiyon ısıları veya ısısal reaksiyonlar kaydedilir. Killer havada kurutulmakla sertleşir ve su ile ıslatılmakla tekrar yumuşak bir hale gelirler, fakat ısıtıldıkları zaman, 80-160°C arasında adsorpsiyon suları, 400-600°C arasında yapı suları, 600-800°C arasında ise yapıdaki hidroksil grupları uzaklaşır. Ayrıca killerin ısıtılmasıyla asidik özellikler ortadan kalkar ve sertlik artarak bir büzülme ve gözeneklilik gözlenir, dolayısıyla bazı çatlaklar meydana gelmesine neden olur. Her ne kadar suyun bıraktığı boşluk büzülme nedeniyle azalırsa da ortadan kalkmaz (Yıldız ve ark. 2007; Skoog ve ark. 1998; Sanıgök 1987; Sarıkaya ve ark. 2000; Kök 2004).

5.7.4. BET yüzey analizi

Yüzey alanı ve gözeneklilik; kil vb. maddelerin yapısı, kalitesi ve kullanılabilirliği hakkında bilgi veren en önemli özelliklerdendir. Yüzey alanının belirlenmesinde yaygın olarak BET (Brunauer, Emmett, and Teller) yöntemi uygulanmaktadır.

BET yüzey analizinden önce, numune safsızlıkların ve nemin uzaklaştırılması amacıyla vakum altında ısıtılır. Bu işlem *degaz* işlemidir. Numune degaz işleminden sonra sıvı azot ile soğutulur ve analiz, belirli basınçlarda adsorplanmış azot gazının hacminin ölçülmesi şeklinde gerçekleştirilir. BET izoterm denklemi (Eşitlik 4.17) uyarınca P/P^0 'a karşı $P/V(P^0 - P)$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen izoterm tiplerine (Şekil 5.4) göre çeşitli hesaplama modelleri (DFT, BJH, DH, H&K, vb.) kullanılarak yüzey analizi yapılır.



Şekil 5.4. BET izoterm tipleri

Tip I izotermi tek tabakalı olup, mikrogözenekli katılar ve kimyasal adsorpsiyon için uygun bir izoterm tipidir. Başlangıçtaki dik kısım kuvvetli bir adsorpsiyonun göstergesidir. Plato kısmı ise gözeneklerin dolduğunu göstermektedir.

Tip II, çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon izotermidir. Eğrinin ilk kısmında adsorpsiyon tek tabakalıdır. Eğimin küçük olduğu kısımda çok tabaka oluşumu başlamaktadır. Bu noktadan sonraki artış, mikrogözeneklerde kondenzasyon olduğunu ifade etmektedir.

Tip III ve *Tip V*, BET modelinin uygulanmadığı izoterm tipleridir. Eğrinin diz içermemesi, adsorban-adsorplanan arasındaki etkileşimlerin zayıf olduğunu, dolayısıyla adsorpsiyonun uygun olmadığı anlamına gelmektedir.

Tip IV, katı yüzeyindeki gözeneklerde kapiler kondenzasyon oluşumuyla ortaya çıkmaktadır. *Tip II*'ye benzer şekilde başlangıçtaki diz kısımda ilk tabaka, eğimin küçük olduğu kısımda ise çok tabaka oluşumu başlamaktadır. Şekilden görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyonun farklı yollar izlemesine *adsorpsiyon histerizisi* denir. Genellikle mikro ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

Tip VI, nadiren görülen basamaklı izoterm tipidir (Allen 1997; Cebe 1987).

5.7.5. Elementel analiz

Elementel analiz; doğal maddelerin, toprağın, kimyasal bileşiklerin, vb. maddelerin bileşenlerinin elementel olarak belirlenmesini sağlayan bir yöntemdir. Yöntem, analizi yapılan maddenin içerdiği C, H, N, S ve halojen bileşenlerinin nitel ve nicel olarak belirlenmesine olanak sağlamaktadır.

5.7.6. Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR)

FT-IR spektroskopisi, matematiksel fourier dönüşümü ile, bir dizi frekanstan oluşan kırmızı ötesi sinyali frekanslarına ayıran ve herbirinin şiddetini gösteren bir yöntemdir. Analiz edilecek numune katı ise 1/100 oranında

KBr ile homojen olarak karıştırılıp preslenerek disk şeklinde hazırlanır. Sıvı numuneler ise doğrudan KBr diskleri üzerine damlatılarak spektrum alınır.

FT-IR spektroskopisi, birçok endüstriyel uygulamada kolaylıkla kullanılabilen bir yöntemdir. Ayrıca FT-IR, killerin karakterizasyonu için de yaygın olarak kullanılmaktadır. Kil tabakalarındaki adsorplanmış ve yapıdaki sular, hidroksil grupları, Si-O, vb. bağlanmalar ayrı karakteristik pikler sergilemektedir. Bu şekilde organo-killerin yapısı, yüzeyaktif maddenin FT-IR spektrumu ile karşılaştırılarak aydınlatılabilmektedir.

5.7.7. Zeta potansiyeli ölçümleri

Kil vb. kolloidal özellik gösteren partiküller bir çözücü içerisinde dağıtıldığında iyonik karakteristiklerinden ve diğer polar özelliklerinden dolayı elektriksel olarak yüklü hale geçerler. Elektriksel yükten dolayı çözücü içerisinde dağılan her partikül zıt yüklü iyonlar ile çevrilir. Oluşan bu sabit tabakanın dışında zıt polariteli iyonlar bir iyon bulutu oluştururlar. Bu kısım *elektriksel çift tabaka* olarak tanımlanmaktadır. Bu tabakanın sınırında oluşan potansiyele *zeta potansiyeli* adı verilmektedir. Zeta potansiyeli, yüklü kolloidal partiküller arasındaki itme veya çekme değerinin bir ölçüsüdür. Genellikle zeta potansiyeli değeri, -30 mV veya +30 mV olan sistemler kararlıdır. Zeta potansiyelinin sıfır olduğu pH değeri *izoelektronik nokta* (pH_{ien}) olarak adlandırılmaktadır.

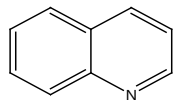
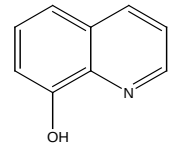
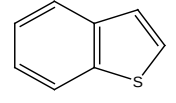
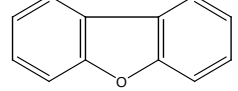
Kristal yapısında oluşan izomorfik yer değiştirmelerden dolayı smektit grubu killerin yüzeyleri negatif yüklüdür. Kenarlardaki kırık bağlar nedeniyle de killerin kenarları pozitif yüklüdür. Bu yüzden kil mineralleri çözelti içerisinde kolloidal özellik gösterirler. Yüzey alanları kenarlara oranla daha büyük olduğundan net yükleri negatiftir. Killerin yüzey aktif madde ile modifikasyonu veya adsorpsiyon gibi nedenlerden dolayı elektrokinetik davranışları değişebilmektedir (İşçi 2007; Shen 2001).

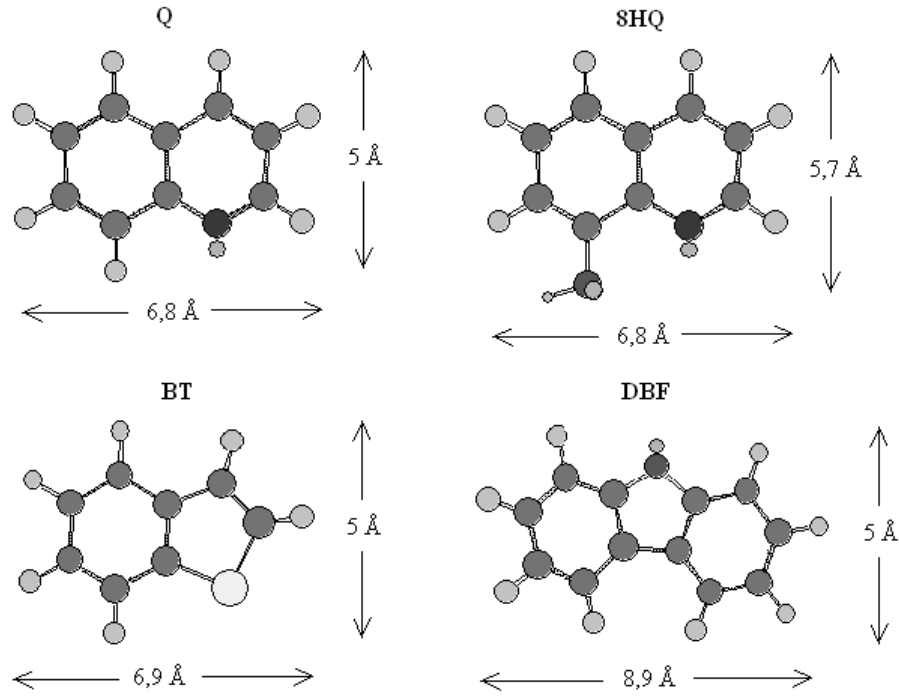
6. DENEYSEL BÖLÜM

6.1. Deneylerde Kullanılan Heterohalkalı Aromatik Bileşikler (HAB)

Bu çalışma kapsamında N, S ve O içeren HAB'lerden kinolin (Q, %98, Aldrich), 8-hidroksikinolin (8HQ, Sigma), benzo[b]tiyofen (BT, %99, Aldrich) ve dibenzofuran (DBF, %99, Fluka) bileşikleri kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan HAB'lar Çizelge 6.1'de verilmektedir. Bu bileşiklerin moleküler boyutları, Chem 3D programına yerleştirilmiş MM2 yöntemiyle hesaplanmıştır. Şekil 6.1'de bu bileşiklerin molekül şekilleri ve boyutları gösterilmektedir. Q, 8HQ ve BT çözeltileri %5'lik etil alkolde, DBF çözeltileri ise %6'lık dioksanda çözülerek hazırlanmıştır.

Çizelge 6.1. Deneylerde kullanılan heterohalkalı bileşikler

Bileşik	Kapalı formülü	Molekül şekli
Kinolin (Q) (benzo[b]piridin)	C_9H_7N	
8-hidroksikinolin (8HQ) (8-kinolinol)	C_9H_7NO	
Benzo[b]tiyofen (BT) (Tiyanaften)	C_8H_6S	
Dibenzofuran (DBF)	$C_{12}H_8O$	



Şekil 6.1. Kullanılan HAB'ların molekül şekilleri ve boyutları

6.2. Deneylerde Kullanılan Adsorbanlar

HAB'ların adsorpsiyonunda doğal bentonit ve doğal sepiyolit ve bu killerin farklı yüzey aktif maddelerle modifikasyonu sonucu elde edilen organo-killer (Çizelge 6.2) adsorban olarak kullanılmıştır. Doğal adsorbanlardan olan bentonit ve sepiyolit sırasıyla Çanakkale ve Eskişehir yörelerine ait olup, Dolsan Firması'ndan (Eskişehir) sağlanmıştır.

Doğal bentonit ve doğal sepiyolit ile bu killerden elde edilen organo-killer deneylerde kullanılmadan önce deiyonize su ile yıkanmıştır. Daha sonra doğal bentonit ve doğal sepiyolit 120°C'de 2 saat ve organo-killer ise 70°C'de 24 saat etüvde (Binder) kurutulup, öğütülmüş ve ASTM standartlarındaki 63 µm'lik (Fritsch) elekten elenmişlerdir.

Çizelge 6.2. Deneylerde kullanılan organo-killer

Organo-kil	Kullanılan yüzey aktif madde	Yüzey aktif maddenin formülü
DTMA-bentonit	Dodesiltrimetilamonyum (DTMA) bromür	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$
DTMA-sepiyolit		
HDTMA-bentonit	Hekzadesiltrimetilamonyum (HDTMA) bromür	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$
HDTMA-sepiyolit		
ODTMA-bentonit	Oktadesiltrimetilamonyum (ODTMA) bromür	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$
BTMA-bentonit	Benziltrimetilamonyum (BTMA) bromür	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$
DDPS-bentonit	Dodesildimetilamonyum propansülfonat (DDPS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3$
LS-bentonit	Sodyum lauril sülfat (LS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$
DEDMA-sepiyolit	Dodesiletildimetilamonyum (DEDMA) bromür	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NC}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{Br}$

Hazırlanan adsorbanlar, deneylerde kullanılmadan önce son bir kez daha yukarıda belirtilen sıcaklıklarda kurutularak ağzı kapaklı şişelerde saklanmışlardır.

6.3. Doğal Bentonit ve Sepiyolitın KDK'sının Belirlenmesi

Doğal bentonit ve sepiyolitın Katyon Değişim Kapasitesini (KDK) belirlemek amacıyla metilen mavisi yöntemi uygulanmıştır. Bunun için bentonit ve sepiyolitten 0,5'er g tartılıp üzerlerine 60 ml 0,01 M'lık metilen mavisi çözeltisi eklenerek 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Karışım süzöldükten sonra deiyonize su ile uygun derişime seyreltilmiştir. Daha sonra metilen mavisi çözeltilerinin UV spektrofotometresinde (UV-2101PC) maksimum absorbans gösterdiği dalga boyu (λ_{mak}) olan 663,5 nm'deki absorbansları okunmuştur. Deneyler üçer kez tekrarlanmış olup sonuçların aritmetik ortalaması alınmış ve

KDK değerleri doğal bentonit için 0,980 mmol g⁻¹ ve sepiyolit için 0,544 mmol g⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

6.4. Organo-killerin Hazırlanması

Organo-kil hazırlamak amacıyla 30'ar g doğal bentonit veya doğal sepiyolit için, KDK değerlerinin 1,5 katı kadar yüzey aktif madde 800 ml deiyonize suda çözülerek kilin üzerine eklenmiş ve 24 saat boyunca magnetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra karışım süzülerek elde edilen süzüntüye AgNO₃ ile brom testi uygulanmış ve negatif sonuç elde edilene dek deiyonize su ile yıkanmıştır. Elde edilen organo-killer Bölüm 6.2'de değinilen kurutma ve eleme işlemlerinden geçirilerek kullanılmıştır.

6.5. Killerin Bileşimi ve Karakterizasyonu

HAB'ların adsorpsiyonunda kullanılan adsorbanlar arasında en yüksek adsorpsiyonu doğal bentonit ve HDTMA-bentonit gösterdiğinden, karakterizasyon çalışmaları bu iki adsorban için gerçekleştirilmiştir. HAB'ların adsorpsiyonundan sonraki adsorban örnekleri için de karakterizasyon çalışmaları yapılarak adsorpsiyon süreci hakkında bilgi edinilmiştir.

6.5.1. EDX analizleri

Deneylerde kullanılan doğal bentonitin metal oksit bileşimi taramalı elektron mikroskopuna (SEM-Cam Scan S4) bağlı enerji ayırmalı X-ışınları spektroskopisi (EDX-LINK ISIS 300) ile tayin edilmiştir.

6.5.2. XRD analizleri

XRD analizleri, Cu K_ radyasyonu kullanılarak X-ışını kırınımı cihazında (XRD-Rigaku Rint 2000) gerçekleştirilmiştir. Öncelikle doğal bentonitteki kristal fazın varlığı belirlenerek, daha sonra HDTMA-bentonitin XRD spektrumu

alınmıştır. Elde edilen tabakalar arası uzaklık ($d_{(001)}$) değerleri göz önüne alınarak, doğal bentonit ile HDTMA-bentonit kıyaslanmış ve modifikasyon hakkında bilgi edinilmiştir. Ayrıca doğal bentonit üzerine Q, 8HQ, BT, HDTMA-bentonit üzerine DBF adsorpsiyonlarının gerçekleştiğini desteklemek amacıyla adsorpsiyon işleminden sonra geride kalan adsorban örnekleri analiz edilerek adsorpsiyondan önceki ve sonraki XRD spektrumları ve $d_{(001)}$ değerleri karşılaştırılmıştır.

6.5.3. Elementel analizler

Doğal bentonit ve HDTMA-bentonitin C/N oranlarını belirlemek amacıyla Vario EL III Elemental Analyzer (Hanau, Germany) cihazı kullanılarak elementel analizleri yapılmıştır.

6.5.4. BET analizleri

Doğal bentonit ve HDTMA-bentonitin yüzey analizleri, 77 K'de N_2 gazının adsorpsiyonu ile BET yöntemine göre Quantachrome Nova 2200E cihazı kullanılarak yapılmıştır. Analizlerden önce her bir örnek 65°C'de 12 saat etüvde bekletilmiş ve daha sonra doğal bentonit 150°C'de ve diğer örnekler ise 75°C'de 2 saat süreyle degaz edilmişlerdir. Analizler sonucunda yüzey alanları belirlenmiştir.

6.5.5. FT-IR analizleri

HDTMA-bentonit elde edilirken, bentonitin HDTMA ile modifikasyonunun gerçekleşip gerçekleşmediği hakkında bilgi edinmek için HDTMA-bentonitin FT-IR spektrumu alınmış ve doğal bentonite ait FT-IR spektrumu ile kıyaslanmıştır. Ayrıca adsorpsiyon deneylerinde kullanılan HAB'ların ve adsorbanların FT-IR analizleri yapılmıştır. Q, 8HQ ve BT'nin doğal bentonit üzerine ve DBF'nin HDTMA-bentonit üzerine adsorpsiyonunu desteklemek amacıyla adsorpsiyon işleminden sonra geride kalan adsorban

örneklerinin FT-IR spektrumları alınarak adsorpsiyondan önceki FT-IR spektrumlarıyla karşılaştırılmıştır. Q için alınan FT-IR spektrumu hariç, örnekler 1/100 oranında KBr tabletleri hazırlanarak Perkin Elmer Spektrum 100 FT-IR spektrometresinde $4000-400\text{ cm}^{-1}$ aralığında analiz edilmiştir. Q örneği hazırlanırken ise, sıvı olan Q'dan bir damla alınarak KBr tableti üzerine homojen olarak dağıtılmıştır.

6.5.6. Termogravimetrik (TG) analizler

TG analizleri, örneklerden yaklaşık 20 mg tartılarak $10^{\circ}\text{C dk}^{-1}$ ısıtma hızında ve $30-1000^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında TGA (Setaram Labsys TGDTA model) cihazında gerçekleştirilmiştir. Doğal bentonit, HDTMA-bentonit, Q, 8HQ, BT ve DBF'ye ilişkin termogravimetrik (TG) ve diferansiyel termogravimetrik (dTG) eğrileri ayrı ayrı elde edilerek, adsorpsiyon işleminden sonra geride kalan adsorban örneklerinin analizinden elde edilen TG ve dTG eğrileri ile karşılaştırılmıştır.

6.5.7. Zeta potansiyeli ölçümleri

Zeta potansiyeli ölçümleri MPT-2 çok amaçlı otomatik titre edicinin bağlı olduğu ZEN 3600 Model Zetasizer Nano-ZS (Malvern Inst. Ltd., UK) zetametre cihazı ile yapılmıştır. Optik aygıt 5 mW'luk He-Ne (638 nm) lazer içermektedir. Analizler için 50 ml deiyonize su içerisindeki 0,1 g doğal bentonitin; 50 ml 40 mg dm^{-3} Q, 8HQ ve BT çözeltileri içerisindeki 0,1 g doğal bentonitin; 200 ml deiyonize su içerisindeki 5 mg HDTMA-bentonitin; 200 ml 10 mg dm^{-3} DBF çözeltisi içerisindeki 5 mg HDTMA-bentonitin ayrı ayrı hazırlanan süspansiyonları, 10 dk boyunca ultrasonik banyoda tutularak, büyük parçacıkların çökmesi için 5 dk bekletilmiştir. Süspansiyonun yüzeyinden çekilen 10 ml'lik örnek ve pH ayarlamaları için kullanılan belirli derişimlerdeki HCl ve NaOH çözeltileri 20 ml'lik hücreler içerisinde otomatik titre ediciye yerleştirilmiştir. Bu şekilde her bir örnek için, pH 1,5-11 aralığında zeta potansiyeli ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

6.6. HAB'lar için Kalibrasyon Grafiklerinin Oluşturulması

Adsorpsiyon ve desorpsiyon deneylerinden sonra çözeltide kalan madde miktarı analizlerinde UV spektrofotometresi kullanılmıştır. HAB'ların mak değerlerini belirlemek için öncelikle farklı pH'lardaki çözeltilerinin absorbensleri ölçülerek pH değişimiyle absorbens değerlerinin değişmediği mak değerleri belirlenmiştir. Bu değerler Q için 312 nm, 8HQ için 239 nm, BT için 225 nm ve DBF için 279 nm olarak bulunmuştur. HAB'ların standart çözeltilerinin absorbens değerlerinden yararlanılarak her bir madde için kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur.

6.7. Adsorpsiyon Deneylerinin Yapılışı

HAB'ların adsorpsiyonunda kullanılacak uygun adsorbanı belirlemek amacıyla HAB çözeltilerinden; 50'şer ml 40 mg dm^{-3} Q, 8HQ ve BT çözeltilerine 0,1 g, 50 ml 8 mg dm^{-3} DBF çözeltisine ise 20 mg farklı adsorban örnekleri eklenmiştir. Bu karışımlar 100 ml'lik erlenler içerisinde ve ağızları parafilmle kapatılarak sıcaklığı 20°C 'ye ayarlanmış sirkülasyonlu su banyosunda 60 dakika boyunca magnetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Karışımın pH değerleri bir pH-metre yardımıyla (Fischer Accumet AB15) gerçekleştirilmiş ve pH ayarlamalarında farklı derişimlerdeki HCl veya NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Deneyler farklı pH'lar (1,5-11) için tekrar edilmiştir. Deneylerden sonra çözeltide kalan madde miktarları UV spektrofotometresi kullanılarak belirlenmiştir.

HAB'ların adsorpsiyonunda uygun adsorban (Q, 8HQ ve BT için doğal bentonit, DBF için HDTMA-bentonit) ve adsorpsiyonun maksimum olduğu pH değerleri (Q için 3,5, 8HQ için 2,5, BT için 1,8 ve DBF için 3,7) belirlendikten sonra adsorpsiyona zamanın ve sıcaklığın etkisi incelenerek, kinetik ve izoterm çalışmaları gerçekleştirilmiş ve termodinamik parametreler belirlenmiştir. Her bir deney üçer kez tekrarlanmış olup, hesaplamalar için ortalama değerler kullanılmıştır.

Kinetik çalışmalar; 1'er L 40 mg dm^{-3} Q, 8HQ ve BT çözeltilerine 2 g dm^{-3} doğal bentonit eklenerek, çözeltilerin pH'ları daha önceden belirlemiş olan

uygun pH'lara ayarlanarak, 180 dk boyunca sabit sıcaklıktaki su banyosunda karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Bu süre içerisinde belirli zaman aralıklarında çözeltiden çekilen örnekler süzülerek, çözeltide kalan madde miktarları UV spektrofotometresinde absorbans değerleri ölçülerek kalibrasyon grafiklerinden belirlenmiştir.

İzoterm çalışmaları için farklı derişimlerdeki Q, 8HQ ve BT çözeltilerinden 50'şer ml alınarak 0,1'er g doğal bentonit ile çözeltinin pH'sı ayarlanmış ve kinetik çalışmalardan belirlenen denge süreleri (Q için 120, 8HQ ve BT için 60 dk) kullanılarak su banyosu içerisinde magnetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra çözeltiler süzülerek UV spektrofotometresi yardımıyla çözeltide kalan madde miktarları hesaplanmıştır.

DBF adsorpsiyonu için adsorban taraması sonucunda en uygun adsorbanın HDTMA-bentonit olduğu belirlenmiş, ancak adsorpsiyondan sonra ölçülen absorbans değerleri çok düşük olduğu için diğer adsorpsiyon deneylerindeki farklı miktarlarda adsorban kullanılmıştır. Uygun pH aralığını belirlemek amacıyla 10 mg dm^{-3} DBF çözeltisinden 200 ml alınarak üzerine 5 mg HDTMA-bentonit eklenmiş ve 1,5-10 pH aralığında 60 dk boyunca magnetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Benzer şekilde 10 mg dm^{-3} DBF çözeltisinden 50 ml alınarak üzerine 20 mg doğal bentonit eklenmiş ve 1,5-10 pH aralığında elde edilen adsorpsiyon sonuçları HDTMA-bentonit ile karşılaştırılmıştır. Uygun pH aralığı belirlendikten sonra farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine adsorpsiyon deneyleri yapılarak kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiş ve termodinamik parametreler belirlenmiştir. Kinetik çalışmalar için 10 mg dm^{-3} DBF'nin 1 L'lik çözeltisine 25 mg HDTMA-bentonit eklenerek pH 3,7'de 180 dk boyunca su banyosu içerisinde magnetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Bu süre içerisinde belirli zaman aralıklarında çözeltiden alınan örnekler süzülerek, süzüntü analizlerinden adsorplanan DBF miktarları hesaplanmıştır.

DBF'nin suda çok az çözünmesi ve çözücü seçiminde güçlükler yaşanması gibi nedenlerden dolayı 10 mg dm^{-3} 'den daha yüksek derişimde DBF çözeltisi hazırlanamadığı için izoterm çalışmaları yapılamamıştır.

6.8. Desorpsiyon Deneylerinin Yapılışı

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan adsorbanın tekrar kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla desorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Bunun için ilk olarak 50 ml'lik santrifüj tüplerine 40 mg dm⁻³ Q, 8HQ ve BT çözeltilerinden 50'er ml alınarak üzerlerine 0,1 g doğal bentonit eklenmiş ve pH her bir HAB için istenilen değere ayarlandıktan sonra 60 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılarak HAB adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonrasında 25°C'de 6000 rpm dönme hızında 5 dk boyunca santrifüjlenen karışım dekantasyonla ayrılarak çözelti analizinden adsorplanan madde miktarı hesaplanmıştır. Daha sonra desorpsiyon işlemi için santrifüj tüpünde kalan kil üzerine 50 ml deiyonize su eklenerek her bir HAB için adsorpsiyonun en az olduğu pH'da (7-8) karışım 60 dk boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra santrifüjlenen karışım dekantasyonla ayrılmış ve çözeltide kalan madde miktarı analiz edilmiştir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemlerinden sonra, yani her bir döngü sonrası santrifüj tüpünde kalan kil deiyonize su ile yıkanmıştır. Bu şekilde doğal bentonit ile adsorpsiyon/desorpsiyon döngüleri Q ve BT için beş, 8HQ için ise sekiz kez tekrarlanmıştır. DBF'nin HDTMA-bentonit üzerine adsorpsiyonunda kullanılan adsorban miktarı çok az olduğundan DBF için desorpsiyon çalışmaları yapılmamıştır.

7. SONUÇ VE TARTIŞMA

7.1. Doğal Bentonit ve HDTMA-bentonitin Karakterizasyonu

7.1.1. Doğal bentonitin kimyasal bileşimi

Deneylerde kullanılan doğal bentonitin kimyasal bileşiminin belirlenmesi amacıyla SEM (taramalı elektron mikroskobu) bağlantılı enerji ayırmalı X-ışınları spektrometresi kullanılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 7.1’de verilmektedir.

Çizelge 7.1. Doğal bentonitin kimyasal bileşimi

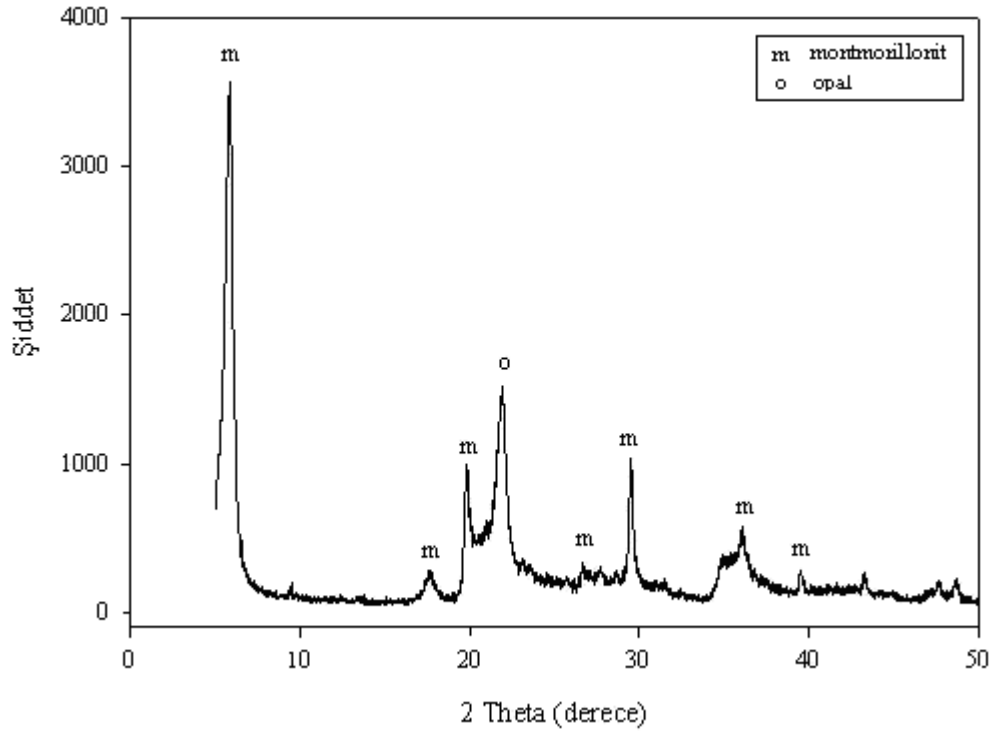
Bileşen	% Bileşim
SiO ₂	70,75
Al ₂ O ₃	16,18
K ₂ O	2,12
CaO	1,62
MgO	1,25
Fe ₂ O ₃	0,70
TiO ₂	0,18
Na ₂ O	0,11
Ateş kaybı	6,63

Çizelge 7.1 incelendiğinde, bentonitteki ana bileşenin silika (SiO₂) ve alümina (Al₂O₃) olduğu ve düşük oranlarda potasyum, kalsiyum, magnezyum, demir, sodyum ve titanyum oksitlerin safsızlık olarak bulunduğu anlaşılmaktadır. Buna göre adsorpsiyon için önemli olan başlıca türlerin SiO₂ veya Al₂O₃ olduğu söylenebilir.

7.1.2. XRD analizleri

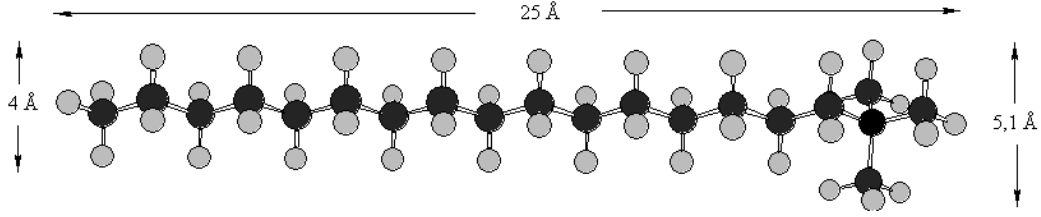
Doğal bentonit için elde edilen XRD spektrumundaki (Şekil 7.1) montmorillonite ait pikler, yapıda bulunan mineralin büyük bir kısmının

montmorillonit olduğunu desteklemektedir. Ayrıca yapıda montmorillonitin yanı sıra opalin de bulunduğu görülmektedir.



Şekil 7.1. Doğal bentonit için XRD spektrumu

Doğal bentonit ve HDTMA-bentonit için XRD spektrumları $d_{(001)}$ değerleri ile birlikte Ek-1’de (Şekil E1.1 ve E1.2) gösterilmektedir. XRD sonuçlarından hesaplanan $d_{(001)}$ değerleri doğal bentonit için 14,38 ve HDTMA-bentonit için 18,70 olarak bulunmuştur. Bu durumda bentonitin tabaka kalınlığının 14,38 Å olduğu ve tabakalar arasına HDTMA’nın girmesiyle tabakalar arası uzaklığın ($\Delta d = 18,70 - 14,38$ denklemine göre) 4,32 Å kadar genişlediği görülmektedir. HDTMA katyonunun (Şekil 7.2) teorik uzunluğu 25 Å, alkil zincirinin ve baş kısmının yüksekliği ise sırasıyla 4,0 Å ve 5,1 Å olarak verilmiştir (Zhu ve ark. 2003; Li ve Jiang 2009). Buna göre HDTMA moleküllerinin bentonit tabakaları arasına düzensiz bir şekilde, yatay ve tek tabakalı olarak yerleştiği düşünülebilir.



Şekil 7.2. HDTMA katyonunun şematik gösterimi

7.1.3. Elementel analiz

Elementel analiz sonuçlarına göre (Çizelge 7.2) HDTMA-bentonit için hesaplanan C/N oranı 14,97'dir. Bu değer, HDTMA için 16,29 olarak hesaplanan teorik değerle uyumludur. Doğal bentonitin HDTMA bromür ile modifikasyon yüzdesi ise %29,14 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar bentonitin HDTMA bromür ile modifikasyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

Çizelge 7.2. Doğal bentonit ve HDTMA-bentonitin elementel analiz sonuçları

	%N	%C	%H	C/N
Doğal bentonit	–	1,273	1,056	
HDTMA-bentonit	1,585	25,00	4,882	14,97

7.1.4. BET analizleri

Doğal bentonit ve HDTMA-bentonitin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafikleri Ek-2'de (Şekil E2.1 ve Şekil E2.2) verilmektedir. BET yöntemine göre adsorpsiyon izoterminden hesaplanan yüzey alanları sırasıyla 80,09 ve 16,43 $m^2 g^{-1}$ 'dir. HDTMA katyonunun bentonitin tabakaları arasına girmesiyle partiküller arası gözeneklerin etrafı sarılmış ve tabakalar arası boşluklar tıkanarak N_2 moleküllerinin akışı engellenmiştir. Bu durum modifikasyon sonucunda BET yüzey alanının azalmasına neden olmuştur.

7.1.5. FT-IR analizleri

Doğal bentonit, HDTMA bromür ve HDTMA-bentonit için elde edilen FT-IR spektrumları Ek-3’de (Şekil E3.1, Şekil E3.2 ve Şekil E3.3) verilmektedir. Doğal bentonitin FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3624 cm^{-1} ’de Si-O yüzeyine zayıf olarak hidrojen bağı ile bağlı su moleküllerinin H-O-H gerilim titreşim bandı, 3430 cm^{-1} ’de ise adsorplanan su moleküllerinin yayvan bandı gözlenmiştir. 1639 cm^{-1} ’deki pik sudaki -OH grubunun deformasyonu, 1091 ve 1040 cm^{-1} ’deki bantlar ise tetrahedral tabakadaki Si-O-Si gruplarının Si-O gerilim titreşimiyle ilgilidir. 521 ve 468 cm^{-1} ’de gözlenen pikler sırasıyla oktahedral tabakadaki Si-O-Al ve Si-O-Si bükülme titreşimlerinin varlığını göstermektedir.

HDTMA bromürün FT-IR spektrumunda incelendiğinde, 2918 ve 2849 cm^{-1} ’de CH_3 ve CH_2 gruplarının simetrik ve asimetrik gerilim titreşimleri, 1473 ve 1408 cm^{-1} ’de ise bu grupların bükülme titreşimleri ile ilgili pikler gözlenmiştir. 719 cm^{-1} ’deki band ise düz zincir C atomu sayısı 7’den fazla olduğunda gözlenen rocking bandıdır. Bu bandların HDTMA-bentonitin FT-IR spektrumunda da (Şekil E3.3) gözlenmesi, bentonitin HDTMA bromür ile modifikasyonuna ait grupların varlığının bir kanıtıdır. Bununla birlikte modifikasyon sonucu doğal bentonitte de gözlenen 3624 ve 3430 cm^{-1} ’deki adsorplanan su molekülleri 3623 ve 3412 cm^{-1} ’de gözlenmesi ve 1637 cm^{-1} ’deki suyun -OH grubunun deformasyonu ile ilgili bandların şiddetinin azalması da modifikasyonu desteklemektedir. HDTMA bromürün FT-IR spektrumunda ayrıca 1141 cm^{-1} ’de alifatik $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ grubuna ilişkin C-N gerilme pikleri gözlenmektedir ki bu pikler HDTMA-bentonitin FT-IR spektrumunda bentonite ilişkin tetrahedral tabakadaki Si-O-Si gruplarının Si-O gerilim titreşimine ait bandlarla çakışmıştır.

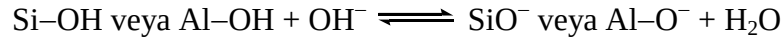
7.1.6. TG analizleri

Doğal bentonit, HDTMA bromür ve HDTMA-bentonit için elde edilen termogravimetrik (TG) ve diferansiyel termogravimetrik (DTG) eğriler Ek-4’de (Şekil E4.1, Şekil E4.2 ve Şekil E4.3) gösterilmektedir. Doğal bentonite ait TG ve dTG eğrileri incelendiğinde, $100\text{-}200^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında adsorplanmış suyun

uzaklaşmasından kaynaklanan kütle kaybı (%6,23) görülmektedir. 600-800°C sıcaklık aralığındaki kütle kaybı (%5,80) ise yapıdaki –OH gruplarının uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. HDTMA-bentonitin termogramında bu sıcaklık aralığındaki pik şiddetlerinin azalması (%0,77 ve %2,17 kütle kaybı), yüzey aktif maddenin kil tabakaları arasına girmesiyle yapıdan bir miktar suyun uzaklaştığını göstermektedir. HDTMA-bentonitin termogramında 250-300°C (%22,64 kütle kaybı) ve 400-450°C (%11,49 kütle kaybı) sıcaklık aralığında gözlenen iki pik ise sırasıyla dış yüzeydeki ve tabakalar arasındaki HDTMA katyonunun bozunmasıyla ilgilidir. Doğal bentonitte gözlenmeyen bu piklerin HDTMA-bentonitin termogramında gözlenmesi, modifikasyonun gerçekleştiğinin bir kanıtıdır. Saf HDTMA bromür 250°C civarında bozunurken, modifikasyon sonucu HDTMA katyonunun tamamının yaklaşık 420°C'ye kadar bozunmaması, HDTMA katyonu ile bentonit tabakaları arasındaki çekim kuvvetinin fazla olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlara göre yüzey aktif madde doğal bentonite bağlanırken, bağlanan HDTMA'nın %22,64'nün yüzeyde ve %11,49'nun tabakalar arasında gerçekleştiği düşünülürken, modifikasyon sonucunda toplamda %34,13 oranında bu yüzey aktif maddenin yapıya girdiğini söyleyebiliriz. Elde edilen bu sonucun elementel analizlerden belirlenen %29,14'lük modifikasyon yüzdesi ile uyumlu olduğu görülmektedir.

7.1.7. Zeta potansiyeli ölçümleri

Doğal bentonit ve HDTMA-bentonitin deiyonize su içerisinde süspansiyonları hazırlanarak pH'a bağlı zeta potansiyeli ölçümleri yapılmıştır. Zeta potansiyelinin pH ile değişimi Ek-5'de (Şekil E5.1 ve Şekil E5.2) gösterilmektedir. Şekil E5.1'de doğal bentonitin çalışılan bütün pH değerlerinde negatif değerli zeta potansiyelleri göstermesi, bizi doğal bentonitin bir izoelektronik noktaya (pH_{ien}) sahip olmadığı kanısına ulaştırmaktadır. Doğal bentonitin sahip olduğu bu negatif yük büyük oranda izomorfik yer değiştirmelerden, kristal örgüdeki bozukluklardan, tabakalardaki kırık uçlardan ve yapıdaki hidroksil gruplarından kaynaklanmaktadır. Yüzeydeki hidroksil gruplarının negatif yüke etkisi aşağıdaki reaksiyonla açıklanabilir:



HDTMA-bentonitin pH'a bağlı zeta potansiyeli değişimi grafiğinden (Şekil E5.2) görüldüğü gibi HDTMA-bentonit için de bir pH_{ien} elde edilememiş ve çalışılan tüm pH değerlerindeki zeta potansiyelleri için pozitif değerler gözlenmiştir. Bu durum, HDTMA katyonunun bentonit yapısına girmesiyle yüzey yükünün negatiften pozitive değiştiğini göstermektedir.

7.2. Kinolin Adsorpsiyonu

7.2.1. Kinolin adsorpsiyonu için adsorban taraması

Sulu çözeltiden kinolin (Q) adsorpsiyonunda uygun adsorbanı belirlemek amacıyla farklı pH'larda yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 7.3'de verilmektedir. Çizelge 7.3 incelendiğinde Q adsorpsiyonu için en uygun adsorbanın doğal bentonit olduğu, hazırlanan organo-killerin ve doğal sepiyolit adsorpsiyonda pek fazla etkili olmadıkları görülmüştür.

Çizelge 7.3. Farklı adsorbanlar üzerine kinolinin adsorpsiyon sonuçları

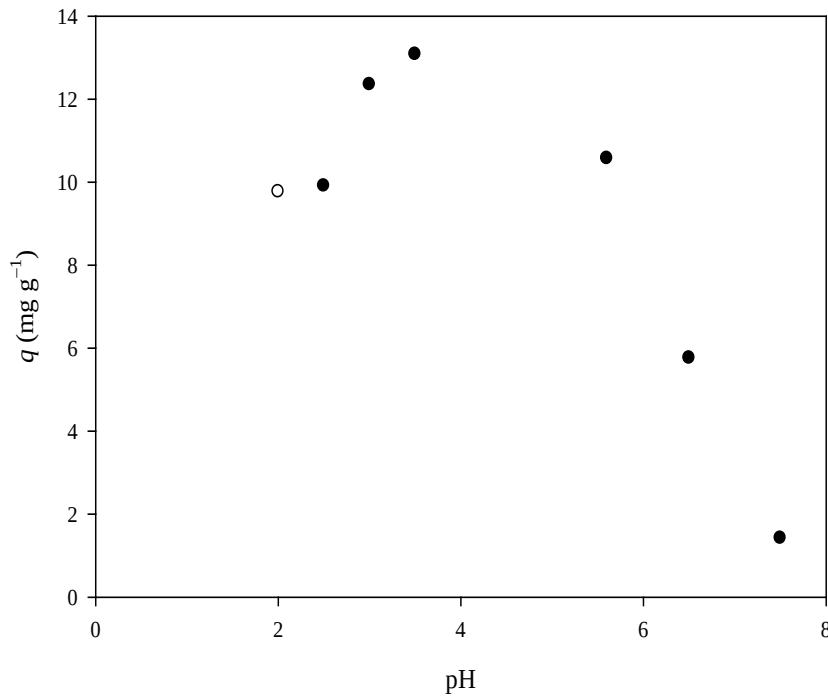
pH	q (mg g ⁻¹)							
	1,6-1,9	2-2,5	3	3,5	4,5-6	6-7	7,5-9	9-11
Doğal bentonit	9,77	9,91	12,35	13,08	10,57	1,42	–	–
DTMA-bentonit	–	–	–	–	0,43	0,52	0,53	0,43
HDTMA-bentonit	–	–	–	–	0,08	0,37	0,49	0,54
ODTMA-bentonit	–	–			0,17	–	–	
BTMA-bentonit								
DDPS-bentonit	–	–	0,32	2,41		2,52	0,78	
LS-bentonit	8,41	8,84					1,07	
Doğal sepiyolit	–		–		–		–	

7.2.2. Doğal bentonit üzerine kinolin adsorpsiyonu

7.2.2.1. Adsorpsiyonun pH ile değişimi ve zeta potansiyel ölçümleri

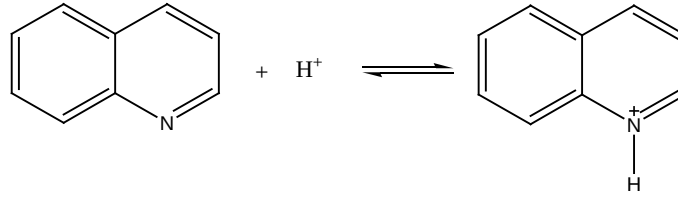
Doğal bentonit üzerine Q adsorpsiyonunda 20°C sıcaklıktaki adsorplanan Q miktarının pH ile değişimi Şekil 7.3’de gösterilmektedir. 40 mg dm⁻³ derişimindeki Q çözeltisi içerisindeki doğal bentonitin zeta potansiyelinin pH ile değişimi ise Ek-5’de gösterilmektedir.

Çizelge 7.3 ve Şekil 7.3 incelendiğinde, doğal bentonit üzerine adsorplanan Q miktarının pH 3,5’da en yüksek düzeyde olduğu görülmektedir. Bu nedenle doğal bentonit üzerine Q adsorpsiyonuna ilişkin kinetik ve izoterm deneyleri bu pH’da gerçekleştirilmiştir.

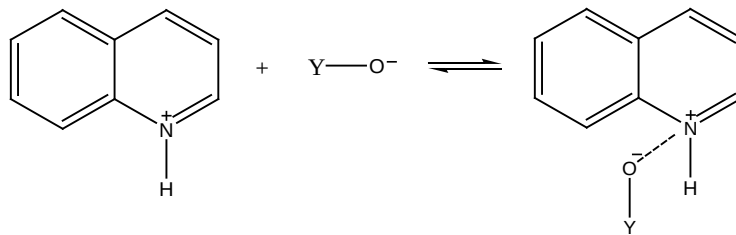


Şekil 7.3. Doğal bentonit üzerine kinolin adsorpsiyonunun pH ile değişimi

Şekil 7.3’den görüldüğü gibi doğal bentonit üzerine Q adsorpsiyonu büyük ölçüde pH’a bağlıdır. Düşük pH değerlerinde, Q, kinolinyum (QH⁺) katyonu şeklinde bulunur:



Özellikle $\text{pH} < \text{pK}_a$ ($\text{pK}_a = 4,92$) olduğu durumlarda (pH 3,5 civarında) negatif yüklü bentonit yüzeyi ile pozitif yüklü QH^+ 'nın etkileşimi artmaktadır. Y-O^- bentonit yüzeyini simgelemek üzere bu etkileşim aşağıdaki mekanizmayla gösterilebilir.

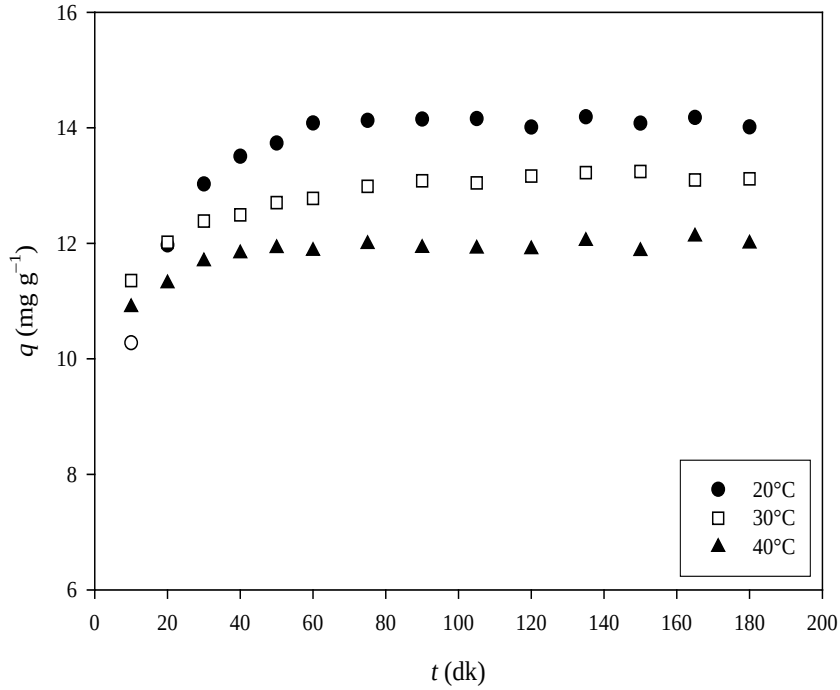


$\text{pH} > \text{pK}_a$ olduğunda ise, adsorplanan madde miktarının keskin bir şekilde azaldığı görülmektedir. Daha yüksek pH değerlerinde, bentonit yüzeyi ile nötral formdaki Q molekülleri arasında zayıf van der Waals etkileşimlerinin etkili olduğu düşünülmektedir.

Q çözeltisi içerisindeki doğal bentonitin pH 'a bağlı olarak zeta potansiyeli değişimi (Şekil E5.3) incelendiğinde yüzeydeki negatif yük yoğunluğunun doğal bentonitin yük yoğunluğuna göre azaldığı görülmektedir. Doğal bentonitin pH 3,5 civarındaki zeta potansiyeli $-28,5$ mV iken, Q çözeltisi içerisindeki doğal bentonitin aynı pH 'taki zeta potansiyeli $-17,5$ mV'dur. Zeta potansiyelleri arasındaki bu farkın Q adsorpsiyonundan kaynaklandığını söyleyebiliriz.

7.2.2.2. Kinolinin adsorpsiyon kinetiği

Doğal bentonit üzerine 40 mg dm^{-3} derişimindeki Q'nun farklı zaman aralıklarında ve sıcaklıklardaki adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimleri Şekil 7.4'de gösterilmektedir.

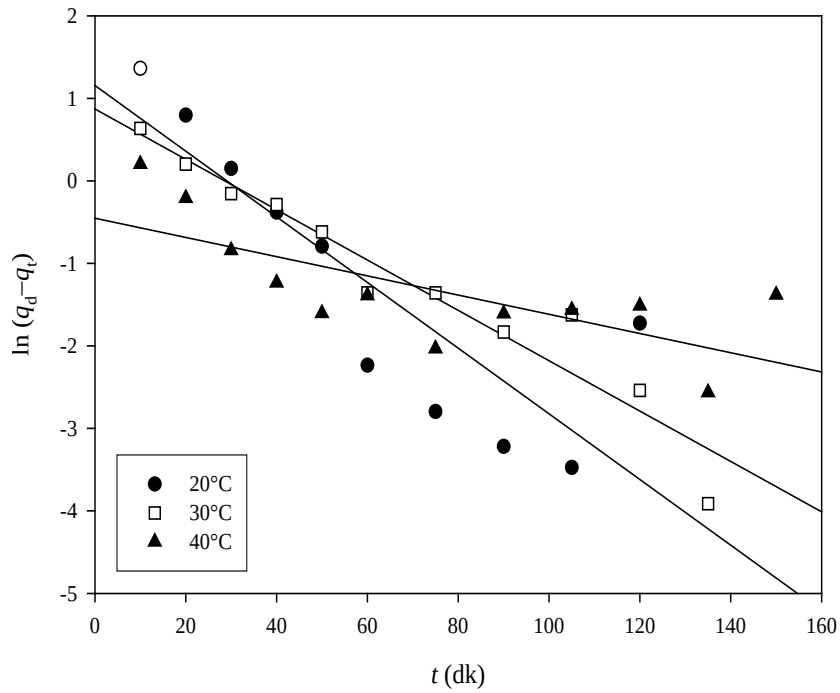


Şekil 7.4. Kinolinin farklı sıcaklıklarda doğal bentonit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi

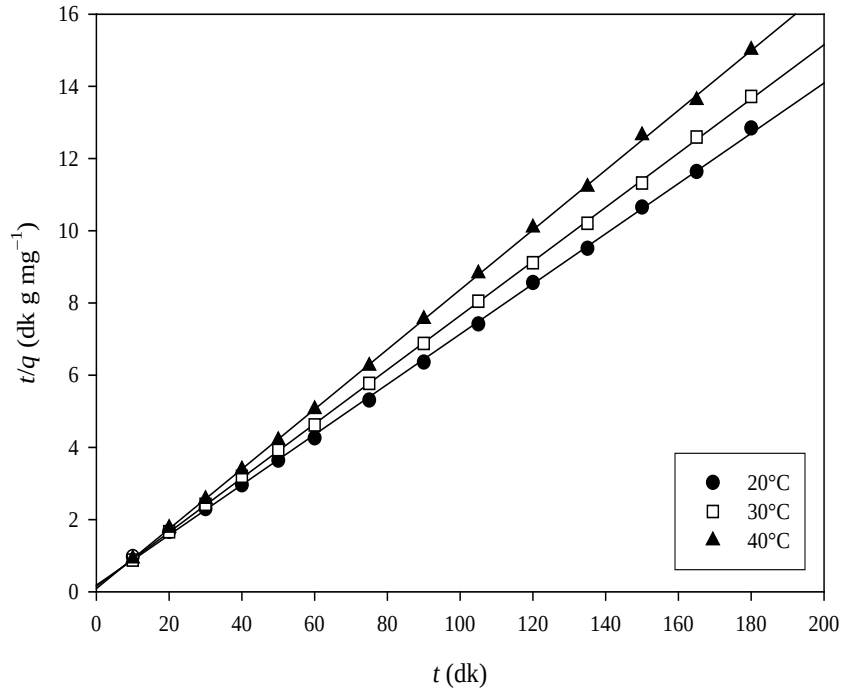
Şekil 7.4 incelendiğinde, doğal bentonit üzerine Q adsorpsiyonunun sıcaklığın artmasıyla azaldığı görülmektedir. Bu durum, Q adsorpsiyonunun ekzotermik bir süreçle denetlendiğini düşündürmektedir. Yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyonun azalmasını iki nedene bağlayabiliriz; Q ile adsorban yüzeyi arasındaki etkili kuvvetlerin zayıflaması ve adsorplanan moleküllerin çözelti fazına geçme eğiliminin artmasıdır. Adsorpsiyonun ekzotermik olması ve sıcaklığın artmasıyla doğal bentonitin adsorpsiyon kapasitesinin azalması, Q adsorpsiyonunun fiziksel olduğunu düşündürmektedir. Ayrıca adsorpsiyonun 20°C ve 30°C için 60 dk, 40°C için ise 50 dk içerisinde dengeye ulaştığı görülmektedir. Deneysel verilere göre, dengedeki adsorplanan Q miktarları 20°C için $14,19 \pm 0,25$; 30°C için $13,24 \pm 0,52$; 40°C için ise $12,12 \pm 0,54$ olarak bulunmuştur.

Farklı sıcaklıklarda doğal bentonit üzerine Q adsorpsiyonuna ait Lagergren-birinci-dereceden hız ifadesi (Eşitlik 4.29) için hesaplanan değerlere göre çizilen t 'ye karşı $\ln(q_d - q_t)$ grafikleri Şekil 7.5'de, yalancı-ikinci-dereceden hız ifadeleri (Eşitlik 4.32) için hesaplanan değerlere göre çizilen t 'ye karşı t/q

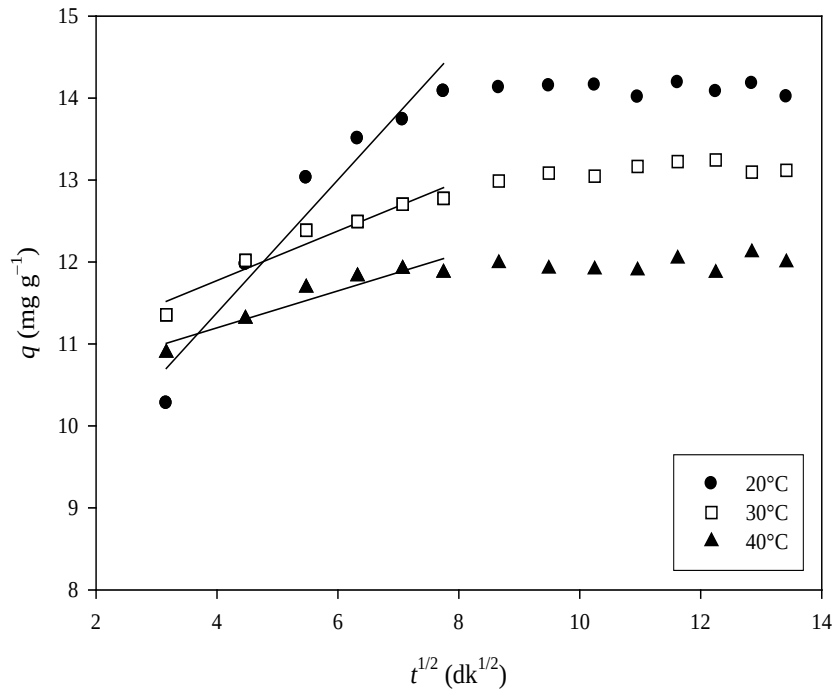
grafikleri Şekil 7.6'da ve partikül içi difüzyon eşitliği (Eşitlik 4.26) için hesaplanan değerlere göre çizilen $t^{1/2}$ 'ye karşı q grafikleri ise Şekil 7.7'de görülmektedir. Bu grafiklerden elde edilen doğruların eğim ve kesimlerinden hesaplanan kinetik parametreler ve deneysel olarak belirlenen dengedeki q_d değerleri ise Çizelge 7.4'de verilmektedir.



Şekil 7.5. Farklı sıcaklıklarda doğal bentonit üzerine kinolin adsorpsiyonunun Lagergren-birinci-dereceden kinetiği



Şekil 7.6. Farklı sıcaklıklarda doğal bentonit üzerine kinolin adsorpsiyonunun yalancı-ikinci-dereceden kinetiği



Şekil 7.7. Farklı sıcaklıklarda doğal bentonit üzerine kinolin adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon grafiği

Çizelge 7.4. Doğal bentonit üzerine kinolin adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreler

t (°C)	q_d (mg g ⁻¹)	Lagergren-birinci-derece			Yalancı-ikinci-derece			Partikül içi difüzyon		
		k_1 (dk ⁻¹)	q_1 (mg g ⁻¹)	r_1^2	k_2 (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	q_2 (mg g ⁻¹)	r_2^2	k_p (mg g ⁻¹ dk ^{-1/2})	C (mg g ⁻¹)	r_p^2
20	14,19±0,25	0,040	0,023	0,736	0,026	14,38	0,999	0,811	8,139	0,939
30	13,24±0,52	0,031	0,019	0,931	0,037	13,33	0,999	0,303	10,56	0,941
40	12,12±0,54	0,012	0,010	0,526	0,079	12,07	0,998	0,226	10,29	0,902

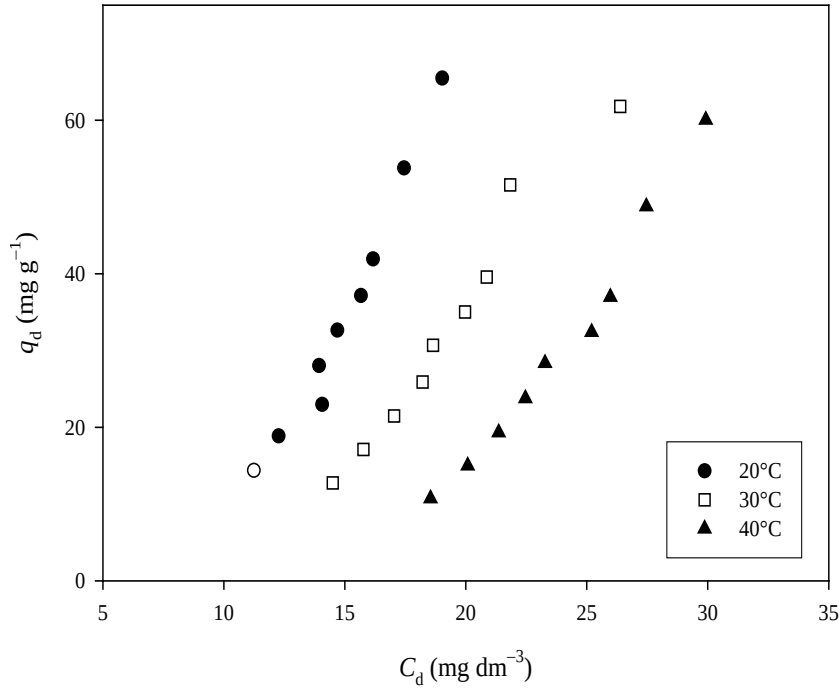
Çizelge 7.4 incelendiğinde, Lagergren-birinci-dereceden kinetik model için elde edilen korelasyon katsayısı (r_1^2) değerlerinin düşük olduğu, yalancı-ikinci-dereceden kinetik model için elde edilen korelasyon katsayısı (r_2^2) değerlerinin ise bütün sıcaklıklar için 0,997'den daha büyük olduğu görülmektedir. Yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele göre hesaplanan hız sabitleri (k_2), sıcaklık arttıkça artarken, bu modele göre hesaplanan maksimum adsorplanan madde miktarları (q_2) azalmaktadır. Buna göre düşük sıcaklıklarda Q adsorpsiyonunun daha etkili olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca çalışılan bütün sıcaklıklar için yalancı-ikinci-dereceden hesaplanan q_2 değerlerinin deneysel olarak bulunan dengedeki q_d değerleri ile uyumlu olması, doğal bentonit üzerine Q adsorpsiyon kinetiğinin yalancı-ikinci-dereceden olduğunu göstermektedir.

Doğal bentonit üzerine Q adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon modeline göre çizilen grafikler (Şekil 7.7), çalışılan bütün sıcaklıklar için 60 dk'ya kadar olan süreçte doğrusal olup ($r_p^2 > 0,901$) 60 dk'dan sonra bir plato içermektedir. Doğrusal kısım partikül içi difüzyondan, plato ise denge durumundan kaynaklanmaktadır. Doğrunun orijinden geçmemesi ise hız belirleyen basamağın partikül içi difüzyon olmadığını göstermektedir.

Elde edilen bütün kinetik parametreler değerlendirildiğinde, doğal bentonit üzerine Q adsorpsiyonunun çalışılan bütün sıcaklıklar için yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele (Şekil 7.6) uyduğu, fakat 60 dk'ya kadar olan süreçte partikül içi difüzyonun (Şekil 7.7) da etkili olabileceğini düşündürmektedir.

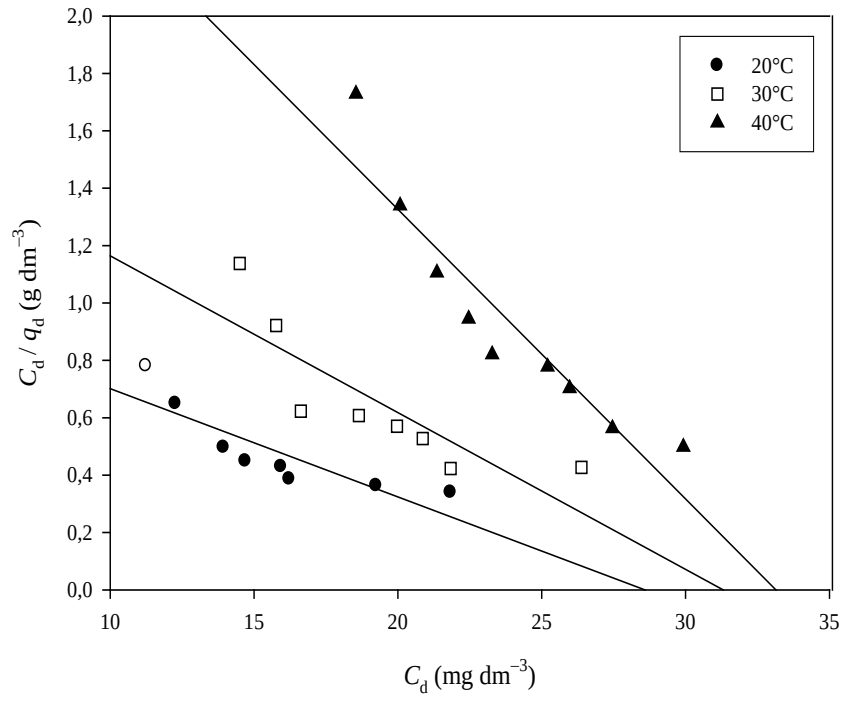
7.2.2.3. Kinolinin adsorpsiyon izotermi

Doğal bentonit üzerine farklı derişimlerdeki Q'nun 120 dk'lık karıştırma süresi sonundaki çözeltide kalan Q derişimi (C_d) ile adsorplanan Q miktarlarının (q_d) değişimi Şekil 7.8'de verilmektedir. Q adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerinin uygulanmasıyla elde edilen grafikler ise sırasıyla Şekil 7.9 ve Şekil 7.10'da görülmektedir. Ayrıca Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi için ilgili grafiklerden hesaplanan sabitler Çizelge 7.5'de verilmektedir.

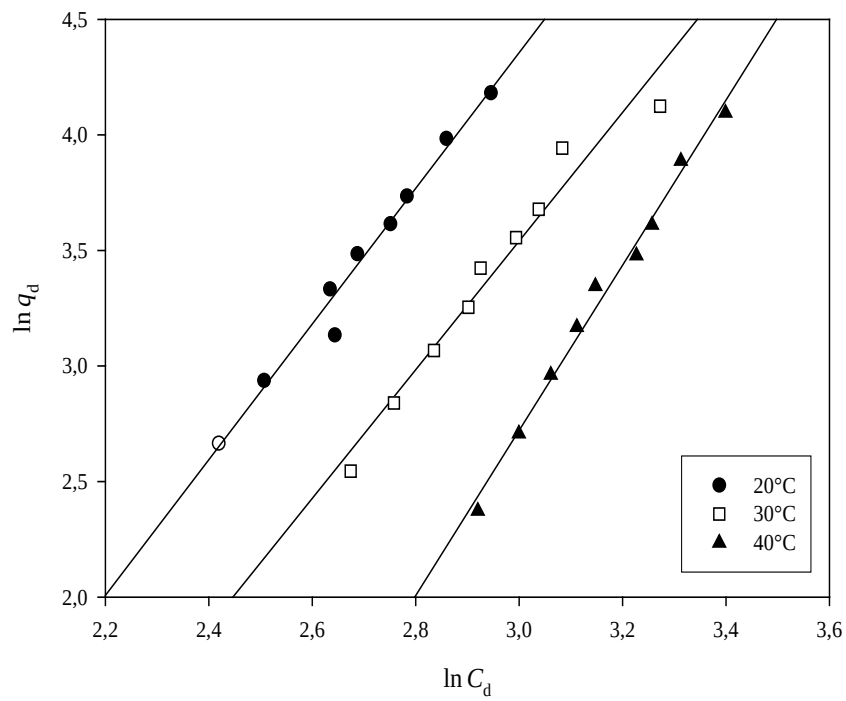


Şekil 7.8. Doğal bentonit üzerine kinolin adsorpsiyonunun derişimle değişimi

Doğal bentonit üzerine Q adsorpsiyonunun derişimle değişimi incelendiğinde, derişimdeki artışla genel olarak adsorpsiyon miktarının artması, derişim artışıyla adsorban ile Q arasındaki etkileşimin artmasındandır. Q adsorpsiyon izoterminin, Bölüm 4.4’de verilen genel adsorpsiyon izotermelerinden tip II’ye yani doğrusal adsorpsiyon tipine uyduğu ve bir dengeye ulaşmadığı görölmektedir. Bu genel izoterm şeklinden de adsorpsiyonun Freundlich adsorpsiyon izoterm modeline uyduğu tahmin edilebilir. Sıcaklığın artmasıyla, adsorpsiyonun azalması ise yine adsorpsiyonun fiziksel olduğunu düşündürmektedir.



Şekil 7.9. Doğal bentonit üzerine kinolin adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 7.10. Doğal bentonit üzerine kinolin adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi

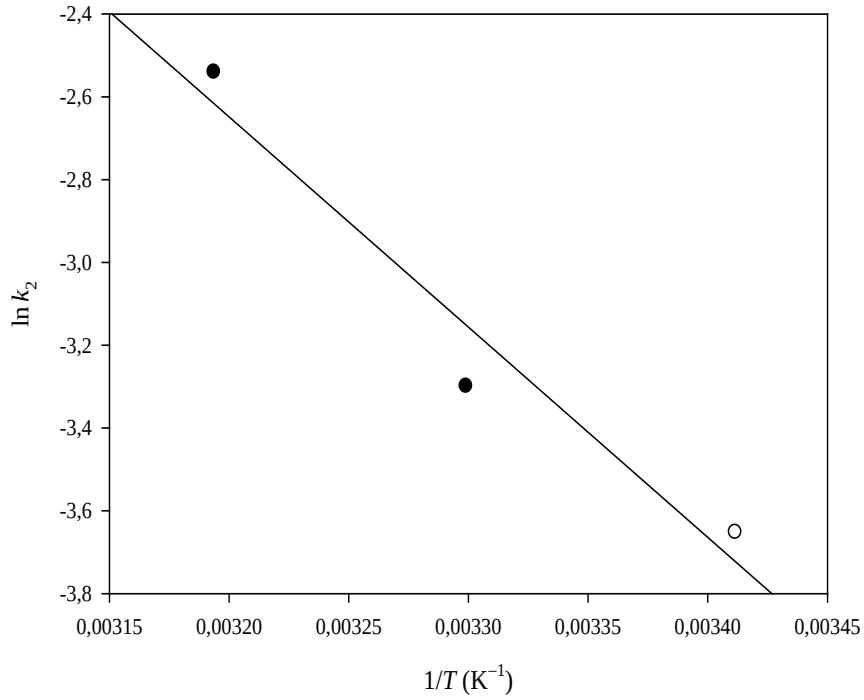
Çizelge 7.5. Doğal bentonit üzerine kinolin adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm sabitleri

t (°C)	Langmuir			Freundlich		
	K_L ($\text{dm}^{-3} \text{ mol}^{-1}$)	q_m (mg g^{-1})	r_L^2	K_F ($\text{dm}^3 \text{ g}^{-1}$)	$1/n$	r_F^2
20	—	—	0,963	$10,40 \times 10^{-3}$	2,977	0,985
30	—	—	0,927	$8,139 \times 10^{-3}$	2,784	0,962
40	—	—	0,919	$3,356 \times 10^{-3}$	3,574	0,990

Çalışılan bütün sıcaklıklarda, Freundlich adsorpsiyon izotermi için çizilen grafiklerden hesaplanan korelasyon katsayısı değerlerinin (r_F^2) daha yüksek olması ve Langmuir izotermi için hesaplanan Langmuir sabiti (K_L) ve maksimum adsorplanan madde miktarının (q_m) anlamsız değerlere sahip olması, adsorpsiyonun Freundlich izotermine uyduğunu göstermektedir. Ayrıca adsorpsiyon kapasitesiyle orantılı olan K_F 'nin sıcaklık arttıkça azalması adsorpsiyonun düşük sıcaklıklarda daha etkili olduğunu göstermektedir. $1/n$ değerinin 1'in üzerinde bir değere sahip olması, yüzeyin tamamen heterojen bir yapıya sahip olmadığı hakkında bilgi vermektedir.

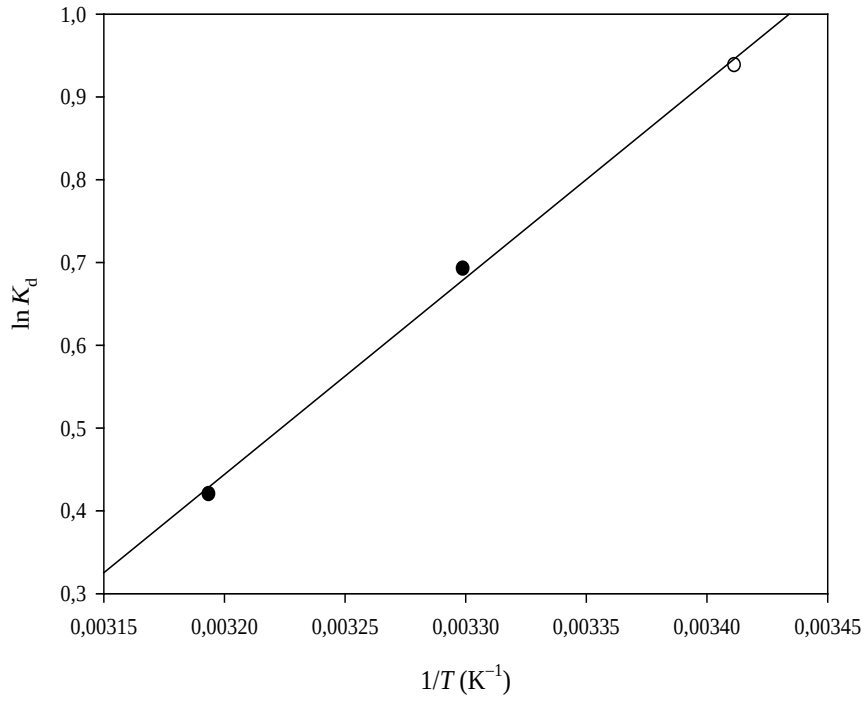
7.2.2.4. Kinolinin adsorpsiyon termodinamiği

Doğal bentonit üzerine Q adsorpsiyonunun 20, 30 ve 40°C sıcaklıklardaki yalancı-ikinci-derece grafiğinden hesaplanan hız sabiti (k_2) değerleri (Çizelge 7.4) kullanılarak, Eşitlik 4.35'e göre çizilen $1/T$ 'ye karşı $\ln k_2$ grafiği Şekil 7.11'de gösterilmektedir. Elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi (E_a) $42,23 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'dir. Bu değer fiziksel adsorpsiyon için önerilen değerlere göre sınırda bir değer olmakla birlikte, adsorpsiyon verilerinin Freundlich adsorpsiyon izotermine uyması ve sıcaklıkla adsorpsiyon miktarının azalması gibi nedenlerden dolayı doğal bentonit üzerine Q adsorpsiyonunun fiziksel bir olay olduğu sonucuna varılabilmektedir.



Şekil 7.11. Doğal bentonit üzerine kinolin adsorpsiyonuna ait Arrhenius grafiği

Doğal bentonit üzerine Q adsorpsiyonu için denge sabitini (K_d) hesaplamak amacıyla (Eşitlik 4.36), dengedeki çözeltinin birim hacmindeki adsorplanan madde miktarını (C_A) ve çözeltide kalan madde derişimini (C_C) belirlemek için Çizelge 7.4’de verilen q_2 değerleri kullanılmıştır. Elde edilen K_d değerlerinden Eşitlik 4.37’e göre serbest enerji değişimleri (ΔG) hesaplanmıştır. Eşitlik 4.38’e göre $1/T$ ’ye karşı $\ln K_d$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen van’t Hoff grafiğindeki doğrunun (Şekil 7.12) eğiminden entalpi değişimi (ΔH) ve ordinatı kesim noktasından da entropi değişimi (ΔS) hesaplanmıştır. Elde edilen termodinamik sonuçlar Çizelge 7.6’da verilmektedir.



Şekil 7.12. Doğal bentonit üzerine kinolin adsorpsiyonuna ait van't Hoff grafiği

Çizelge 7.6. Doğal bentonit üzerine kinolin adsorpsiyonuna ait termodinamik sonuçlar

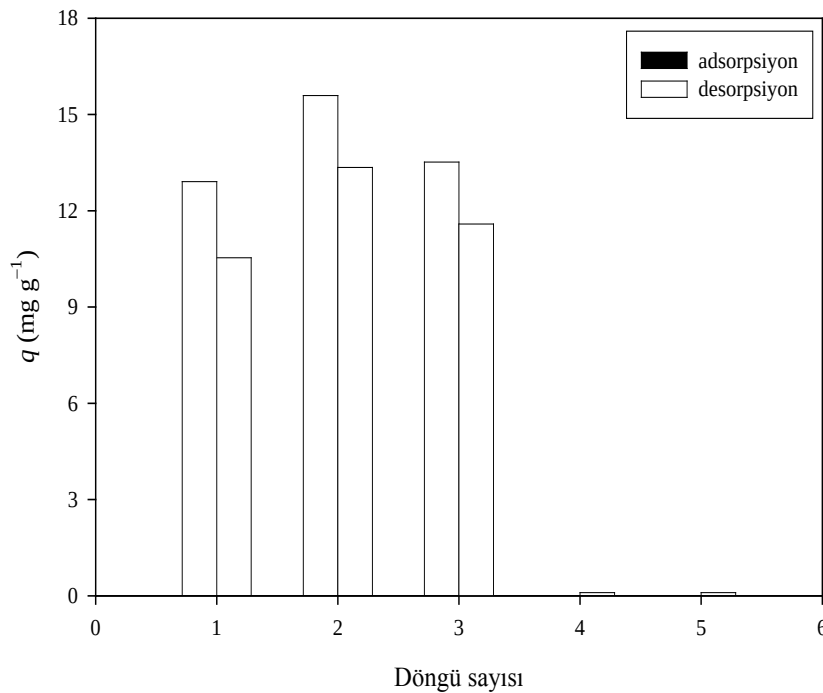
t (°C)	E_a (kJ mol ⁻¹)	K_d	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
20	42,23	2,557	-19,75	-2,288	-59,55
30		2,000		-1,747	
40		1,523		-1,096	

Çizelge 7.6'dan görüldüğü gibi, ΔH değerinin negatif olması, doğal bentonit üzerine Q adsorpsiyonunun ekzotermik bir süreç olduğunu göstermektedir. Bunun yanısıra ΔH 'ın -40 kJ mol^{-1} 'den daha küçük bir değerde olması, doğal bentonit üzerine Q adsorpsiyonunun fiziksel bir süreç olduğunu kanıtlamaktadır. Negatif ΔG değerleri için adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini ve ΔG 'nin negatif değerlerinin sıcaklıkla azalması ise

adsorpsiyonun kendiliğinden olma eğiliminin sıcaklıkla ters orantılı olduğunu göstermektedir. ΔG 'nin -20 ve 0 kJ mol^{-1} arasında bir değere sahip olması yine adsorpsiyonun fiziksel bir olay olduğunu desteklemektedir. Sistemin düzensizliğinin bir ölçüsü olan ΔS değerinin negatif olması katı/sıvı arayüzeyindeki düzensizliğin azaldığını göstermektedir.

7.2.2.5. Kinolin için desorpsiyon çalışmaları

Adsorpsiyon deneyleri sonrasında adsorbanın tekrar kullanılabilirliğini araştırmak üzere desorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Q'nun doğal bentonit üzerine gerçekleştirilen adsorpsiyon/desorpsiyon döngüleri sonucu elde edilen veriler Şekil 7.13'de gösterilmektedir. Şekil 7.13 incelendiğinde, Q adsorpsiyonu için doğal bentonitin ancak üç kere tekrar kullanılabileceği, üçüncü döngüden itibaren adsorpsiyonun gerçekleşmediği görülmektedir.



Şekil 7.13. Doğal bentonit üzerine kinolinin adsorpsiyon/desorpsiyon döngüleri

7.3. 8-Hidroksikinolin Adsorpsiyonu

7.3.1. 8-Hidroksikinolin adsorpsiyonu için adsorban taraması

Sulu çözeltiden 8-hidroksikinolinin (8HQ) adsorpsiyonla uzaklaştırılması için uygun adsorbanı belirlemek amacıyla pH değişimine bağlı olarak yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 7.7’de verilmektedir. Çizelge 7.7 incelendiğinde, 8HQ adsorpsiyonu için en uygun adsorbanın doğal bentonit olduğu görülmektedir.

Çizelge 7.7. Farklı adsorbanlar üzerine 8-hidroksikinolinin adsorpsiyon sonuçları

	$q \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$							
pH	1,6-1,9	2,5	3-3,5	3,5-4	4,5-6	6-7	7,5-9	9-11
Doğal bentonit	17,34	17,37		14,44	14,82	11,35	15,59	
DTMA-bentonit	13,50	13,47				5,96	5,60	
HDTMA-bentonit	11,97	11,39			10,32		15,74	
ODTMA-bentonit	12,22	11,97			7,73		15,37	
BTMA-bentonit	12,73	12,40		6,79			6,35	
DDPS-bentonit	15,42	15,36			6,01		13,38	
Doğal sepiyolit	12,42			3,99	4,17	4,53	13,12	1,42
Na-sepiyolit	12,55	12,71	6,22		5,21		15,47	0,96
DTMA-sepiyolit	11,79	3,65			3,82		12,43	
DEDMA-sepiyolit	12,37	11,76				4,95	15,95	

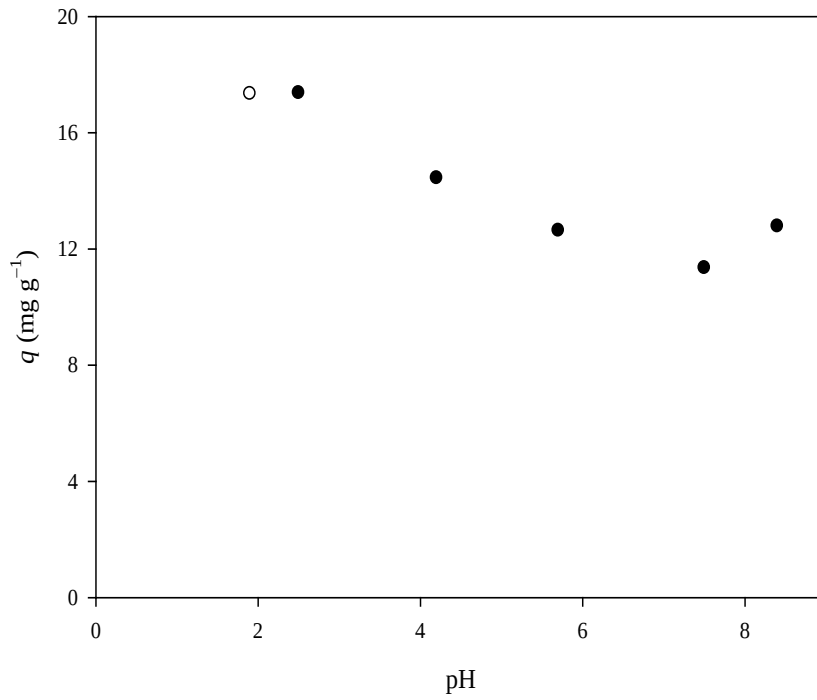
7.3.2. Doğal bentonit üzerine 8-hidroksikinolin adsorpsiyonu

7.3.2.1. Adsorpsiyonun pH ile değişimi ve zeta potansiyel ölçümleri

Doğal bentonit üzerine 8HQ adsorpsiyonunda 20°C sıcaklıkta, adsorplanan 8HQ miktarının pH ile değişimi Şekil 7.14’de gösterilmektedir. 8HQ

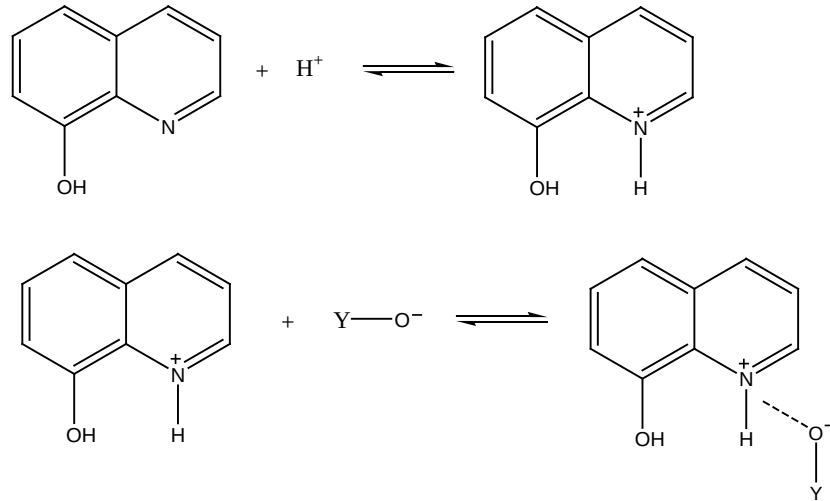
çözeltisi içerisindeki doğal bentonitin pH'a bağlı olarak zeta potansiyeli değişimi ise Ek-5'de gösterilmektedir.

Şekil 7.14 incelendiğinde, 8HQ'nun doğal bentonit üzerine adsorpsiyon miktarının pH 2,5'da maksimum olduğu görülmektedir. Bu nedenle 8HQ adsorpsiyonuna ilişkin kinetik ve izoterm deneyleri bu pH aralığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.14. Doğal bentonit üzerine 8-hidroksikinolin adsorpsiyonunun pH ile değişimi

Bir Q türevi olan 8HQ molekülü, hem yapısında bulunan N üzerindeki elektron yoğunluğundan, hem de halkaya bağlı –OH grubundan dolayı düzensiz bir elektron dağılımına sahiptir. Asidik ortamda bu molekülün hidrojen iyonu ile etkileşmesiyle oluşan $8HQH^+$ 'nın aşağıda gösterildiği şekilde negatif yüklü bentonit yüzeyi ile çekme kuvvetlerinin etkili olmasından dolayı adsorpsiyon miktarı da artar.

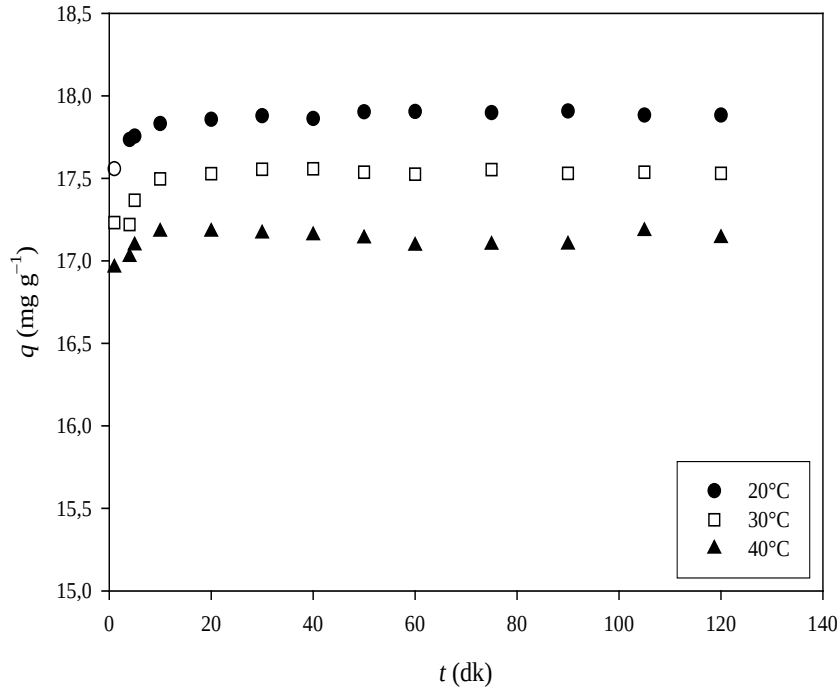


Daha yüksek pH değerlerinde 8HQ'nin nötral formları ile bentonit arasında etkileşim azalmakta ve bazik ortamda ise negatif yüklü 8HQ⁻ ile negatif yüklü bentonit yüzeyi arasındaki itme kuvvetlerinin etkin olmasından dolayı adsorpsiyon miktarı azalmaktadır.

8HQ çözeltisi içerisindeki doğal bentonitin pH'a bağlı olarak zeta potansiyeli değişimi (Şekil E5.4) incelendiğinde, 8HQ adsorpsiyonuyla yüzeydeki negatif yük yoğunluğunun doğal bentonitin yük yoğunluğuna göre azaldığı görülmektedir. Doğal bentonitin yaklaşık pH 2,5'daki zeta potansiyeli -28 mV civarında iken, 8HQ çözeltisi içerisindeki doğal bentonitin aynı pH'taki zeta potansiyeli -17 mV'dur. Bu artış 8HQ'nun asidik ortamdaki iyonlaşma dengesinden oluşan 8HQH⁺ iyonunun yüzey yüküne katkısından kaynaklanmaktadır.

7.3.2.2. 8-Hidroksikinolinin adsorpsiyon kinetiği

Doğal bentonit üzerine 8HQ'nun farklı sıcaklık ve zaman aralıklarındaki adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimleri Şekil 7.15'de gösterilmektedir.

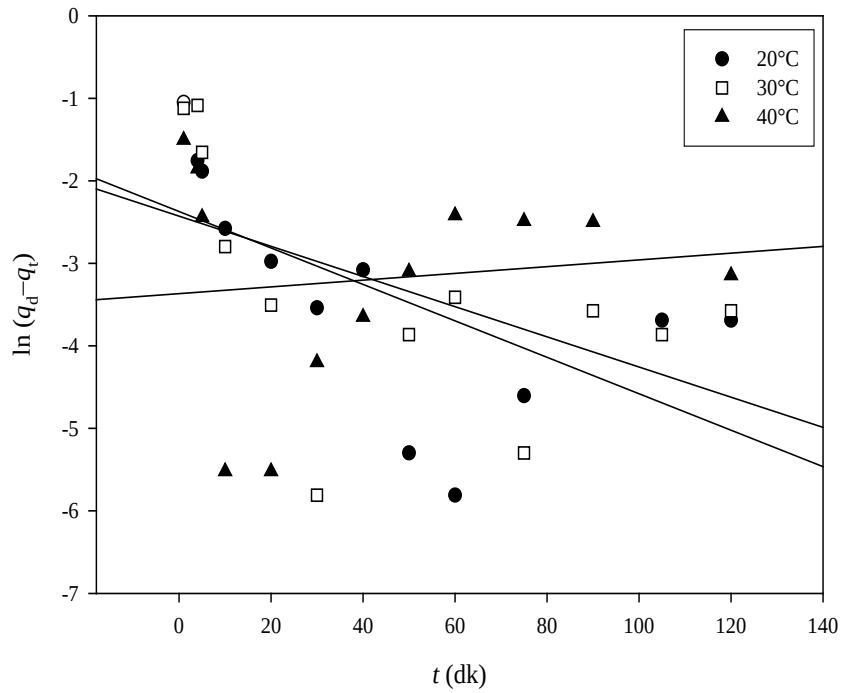


Şekil 7.15. Farklı sıcaklıklarda doğal bentonit üzerine 8-hidroksikinolin adsorpsiyonunun zamanla değişimi

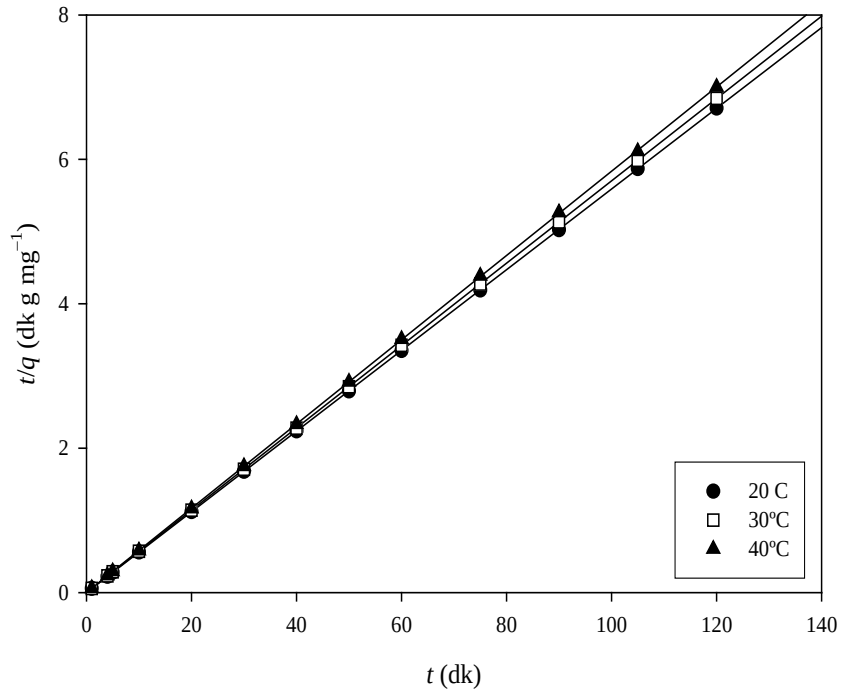
Şekil 7.15 incelendiğinde, doğal bentonit üzerine 8HQ adsorpsiyonunun sıcaklık artışıyla azaldığı görülmektedir. Bu sonuç, 8HQ adsorpsiyonunun ekzotermik bir süreçle ilerlediğini düşündürmektedir. Yüksek sıcaklıklarda 8HQ ile adsorban yüzeyi arasındaki çekim kuvvetleri zayıflayarak adsorplanan türlerin katı fazdan çözelti fazına geçme eğilimi artmaktadır. Bununla birlikte sıcaklık artışıyla adsorpsiyon dengesinin daha hızlı gerçekleştiği söylenebilir. Örneğin; 20°C’de adsorpsiyon için denge süresi 40 dk iken, 30°C için 30 dk ve 40°C için 10 dk olduğu Şekil 7.15’den açıkça görülmektedir. Deneysel verilere göre, dangedeki adsorplanan 8HQ miktarları 20°C için $17,91 \pm 0,11$; 30°C için $17,56 \pm 0,10$; 40°C için $17,18 \pm 0,02$ olarak bulunmuştur.

Farklı sıcaklıklarda doğal bentonit üzerine 8HQ adsorpsiyonuna ait Lagergren-birinci-dereceden hız ifadeleri (Eşitlik 4.29) için hesaplanan değerlere göre çizilen t ’ye karşı $\ln(q_d - q_t)$ grafikleri Şekil 7.16’da, yalancı-ikinci-dereceden hız ifadeleri (Eşitlik 4.32) için hesaplanan değerlere göre çizilen t ’ye

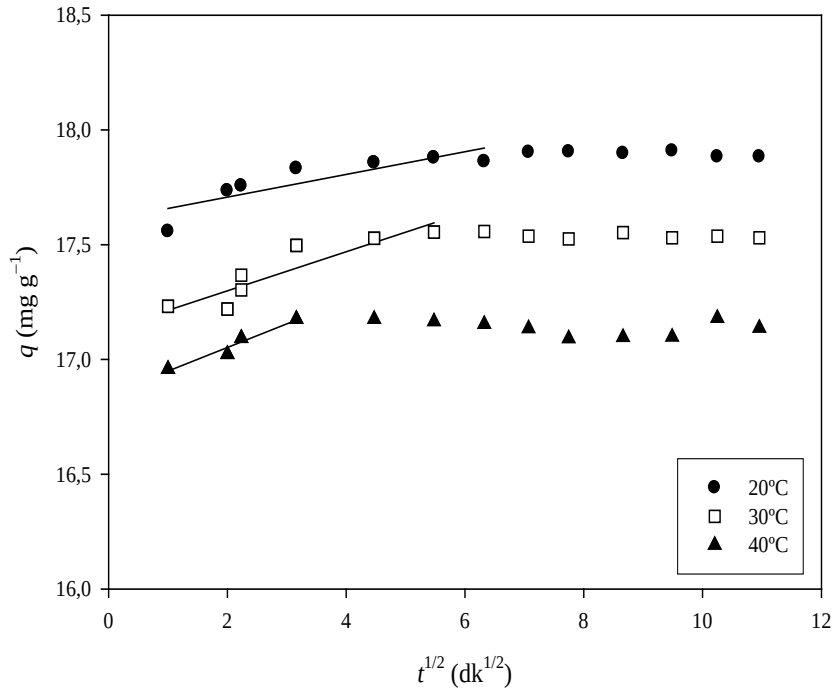
karşı t/q grafikleri Şekil 7.17’de ve partikül içi difüzyon modeli (Eşitlik 4.26) için çizilen $t^{1/2}$ ’ye karşı q grafikleri ise Şekil 7.18’de görülmektedir. Bu grafiklerden elde edilen doğruların eğim ve ordinatı kesim noktasından hesaplanan kinetik değerler ve deneysel olarak belirlenen dengedeki q_d değerleri ise Çizelge 7.8’de verilmektedir.



Şekil 7.16. Farklı sıcaklıklarda doğal bentonit üzerine 8-hidroksikinolin adsorpsiyonunun Lagergren-birinci-dereceden kinetiği



Şekil 7.17. Farklı sıcaklıklarda doğal bentonit üzerine 8-hidroksikinolin adsorpsiyonunun yalancı-ikinci-dereceden kinetiği



Şekil 7.18. Farklı sıcaklıklarda doğal bentonit üzerine 8-hidroksikinolin adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon grafiği

Çizelge 7.8. Doğal bentonit üzerine 8-hidroksikinolin adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik kinetik parametreler

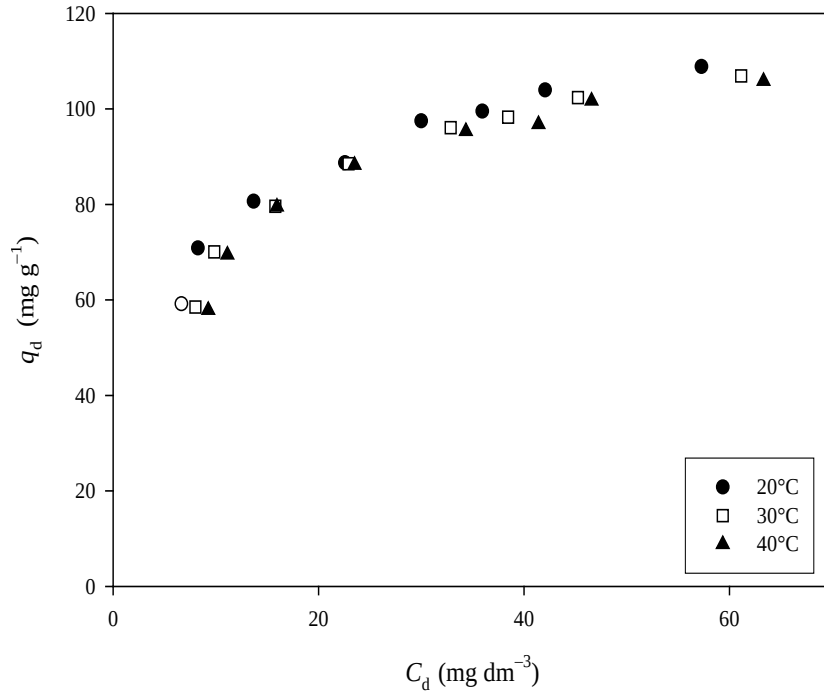
t (°C)	q_d (mg g ⁻¹)	Lagergren-birinci-derece			Yalancı-ikinci-derece			Partikül içi difüzyon		
		k_1 (dk ⁻¹)	q_1 (mg g ⁻¹)	r_1^2	k_2 (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	q_2 (mg g ⁻¹)	r_2^2	k_p (mg g ⁻¹ dk ^{-1/2})	C (mg g ⁻¹)	r_p^2
20	17,91±0,11	0,022	0,093	0,383	2,221	17,90	0,999	0,127	17,45	0,729
30	17,56±0,10	0,018	0,088	0,276	3,183	17,54	0,999	0,102	17,09	0,844
40	17,18±0,02	-0,004	0,034	0,014	5,911	17,14	0,999	0,103	16,85	0,954

Çizelge 7.8 incelendiğinde, Lagergren-birinci-dereceden kinetik model için elde edilen korelasyon katsayısı (r_1^2) değerlerinin düşük olduğu ve yalancı-ikinci-dereceden kinetik model için elde edilen korelasyon katsayısı (r_2^2) değerlerinin ise bütün sıcaklıklar için 0,998'den büyük olduğu görülmektedir. Yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele göre hesaplanan hız sabitleri (k_2), sıcaklık artışıyla artmakta olup, adsorpsiyon denge sürelerinin sıcaklık artışıyla azalması sonucunu desteklemektedir. Ayrıca bu modele göre hesaplanan maksimum adsorplanan madde miktarları (q_2) sıcaklık artışıyla çok fazla olmasa da azalmaktadır. Doğal bentonit üzerine 8HQ adsorpsiyonunda yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele göre hesaplanan q_2 değerlerinin deneysel olarak bulunan dengedeki q_d değerleri ile uyumlu olması da adsorpsiyon kinetiğinin yalancı-ikinci-dereceden olduğunu desteklemektedir.

Doğal bentonit üzerine 8HQ adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon modeline göre çizilen grafik (Şekil 7.18) incelendiğinde, adsorpsiyon kinetiğinin bu modele tamamıyla uymadığı, yalnız adsorpsiyonun dengeye gelme süresince bu modelin etkili olduğu söylenebilir.

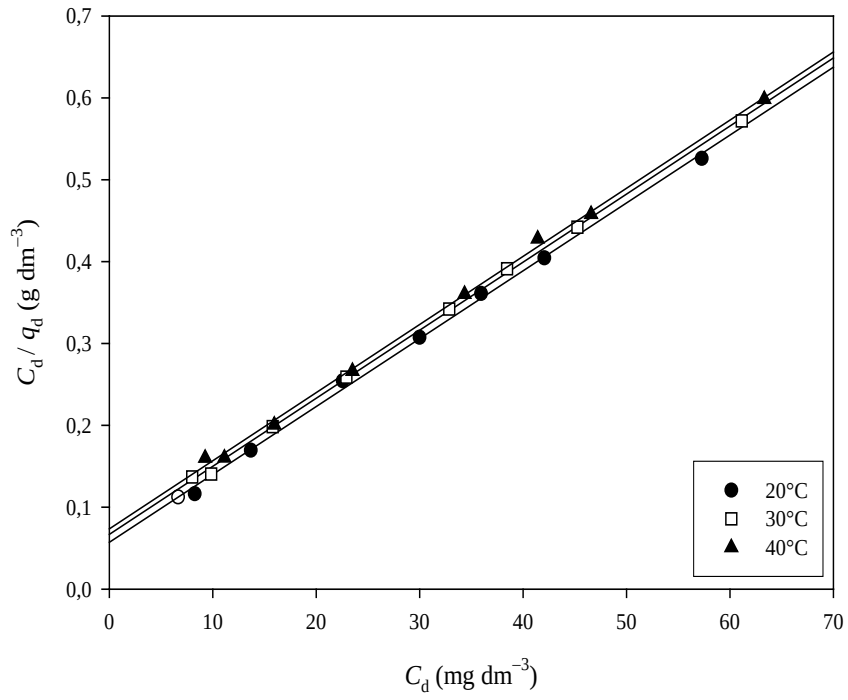
7.3.2.3. 8-Hidroksikinolinin adsorpsiyon izotermi

Doğal bentonit üzerine farklı derişimlerdeki 8HQ'nun 60 dk'lık karıştırma süresi sonundaki adsorplanan 8HQ miktarları ile çözeltide kalan madde derişimlerinin değişimi Şekil 7.19'da gösterilmektedir. Adsorpsiyon için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi ile uygulanmasıyla elde edilen grafikler ise sırasıyla Şekil 7.20 ve Şekil 7.21'de görülmektedir. Ayrıca Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi için hesaplanan sabitler Çizelge 7.9'da verilmektedir.

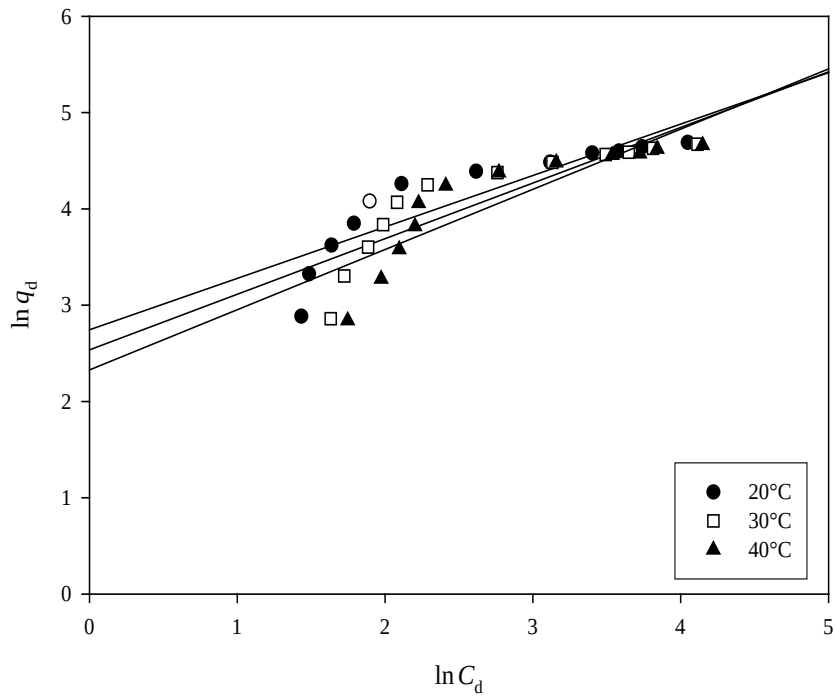


Şekil 7.19. Doğal bentonit üzerine 8-hidroksikinolin adsorpsiyonunun derişimle değışimi

8HQ'nun doğal bentonit üzerine adsorpsiyonunun derişimle değışimi incelendiğinde, derişimdeki artışla genel olarak adsorpsiyon miktarının arttığı, bununla birlikte yüksek derişimlerde adsorplanan madde miktarının derişimle çok fazla değışmediği yani 8HQ adsorpsiyonu için adsorpsiyonun bir denge derişimine ulaştığı gözlenmektedir. 8HQ adsorpsiyon izoterminin genel adsorpsiyon izotermlerinden Tip I'e yani Langmuir adsorpsiyon izoterm modeline uyduğu söylenebilir.



Şekil 7.20. Doğal bentonit üzerine 8-hidroksikinolin adsorpsiyonuna ait Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 7.21. Doğal bentonit üzerine 8-hidroksikinolin adsorpsiyonuna ait Freundlich adsorpsiyon izotermi

Çizelge 7.9. Doğal bentonit üzerine 8-hidroksikinolin adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm sabitleri

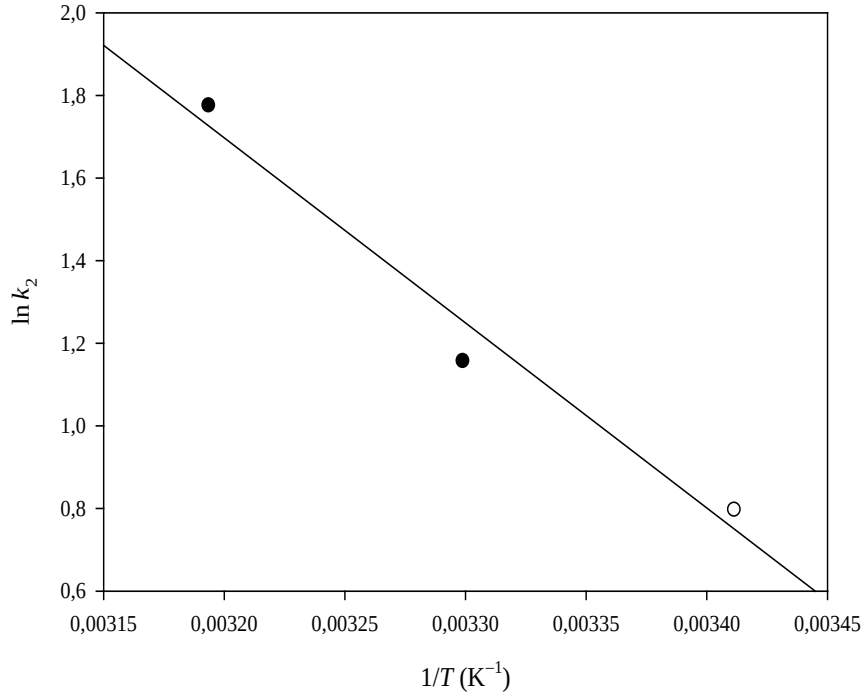
t (°C)	Langmuir				Freundlich		
	K_L (dm ³ mol ⁻¹)	q_m (mg g ⁻¹)	r_L^2	R_L	K_F (dm ³ g ⁻¹)	$1/n$	r_F^2
20	21046,75	120,64	0,998	0,025	15,55	0,534	0,775
30	17998,60	120,29	0,999	0,028	12,64	0,577	0,769
40	16401,95	120,17	0,999	0,031	10,25	0,625	0,760

Şekil 7.20, Şekil 7.21 ve Çizelge 7.9 incelendiğinde, çalışılan bütün sıcaklıklarda, Langmuir adsorpsiyon izotermi için çizilen grafiklerden hesaplanan korelasyon katsayısı değerlerinin (r_L^2) daha yüksek olması, adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğunu göstermektedir. Aynı zamanda bütün sıcaklıklar için hesaplanan R_L değerlerinin sıfıra yakın olması da adsorpsiyonun Langmuir izotermi için uygun olduğunu desteklemektedir.

İzoterm çalışmaları sonucunda doğal bentonit üzerine 8HQ adsorpsiyonunun tek tabakalı olarak gerçekleştiği ve 20°C’de tek tabaka kapasitesinin 120,64 mg g⁻¹ olduğu bulunmuştur.

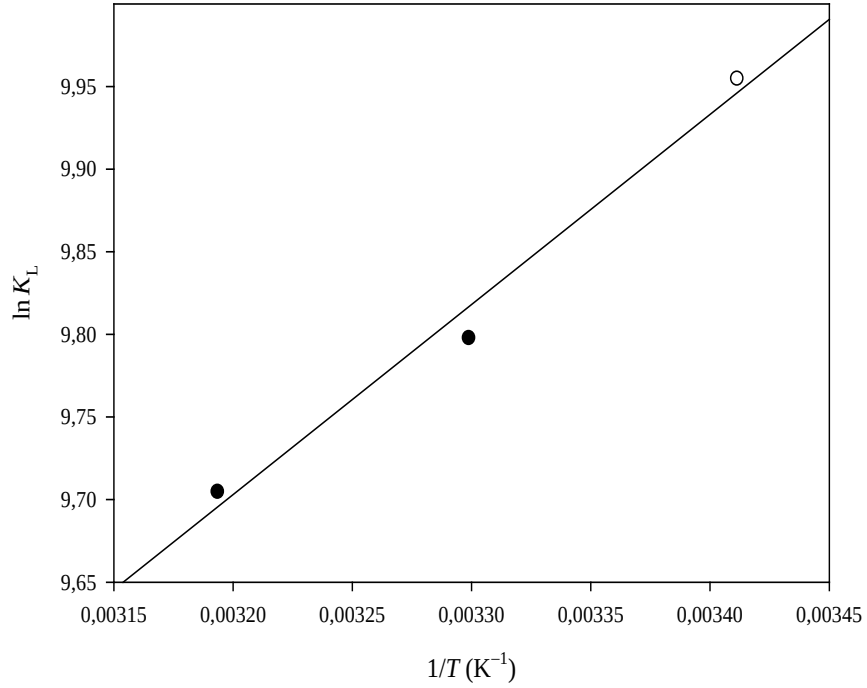
7.3.2.4. 8-Hidroksikinolinin adsorpsiyon termodinamiği

Doğal bentonit üzerine 8HQ’nun 20, 30 ve 40°C sıcaklıklardaki adsorpsiyonunun hesaplanan yalancı-ikinci-dereceden hız sabiti (k_2) değerleri (Çizelge 7.4) kullanılarak, Arrhenius eşitliğine (Eşitlik 4.35) göre $1/T$ ’ye karşı $\ln k_2$ grafiği (Şekil 7.22) çizilmiştir. Elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi (E_a) 37,24 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu değer doğal bentonit üzerine 8HQ adsorpsiyonunun fiziksel olduğunun bir göstergesidir.



Şekil 7.22. Doğal bentonit üzerine 8-hidroksikinolin adsorpsiyonuna ait Arrhenius grafiği

Doğal bentonit üzerine 8HQ adsorpsiyonu için standart serbest enerji değişimi (ΔG) Eşitlik 4.40'dan hesaplanmıştır. Eşitlik 4.41'e göre $1/T$ 'e karşı $\ln K_L$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun (Şekil 7.23) eğiminden standart entalpi değişimi (ΔH) ve grafiğin ordinatı kesim noktasından ise standart entropi değişimi (ΔS) hesaplanmıştır. Elde edilen bütün termodinamik sonuçlar Çizelge 7.10'da verilmektedir.



Şekil 7.23. Doğal bentonit üzerine 8-hidroksikinolin adsorpsiyonuna ait van't Hoff grafiği

Çizelge 7.10. Doğal bentonit üzerine 8-hidroksikinolin adsorpsiyonuna ait termodinamik sonuçlar

t (°C)	E_a (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
20	37,24	-9,56	-24,26	50,07
30			-24,70	
40			-25,27	

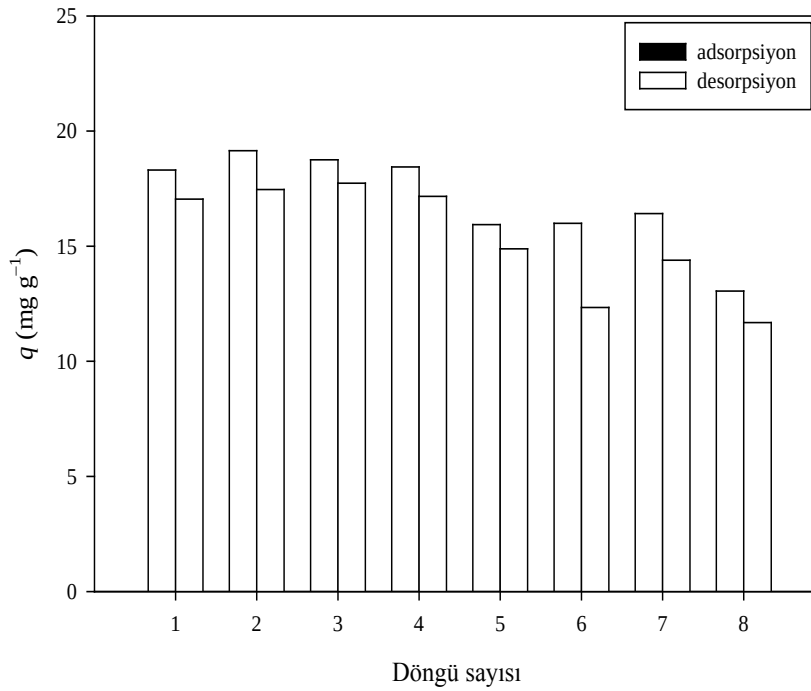
Çizelge 7.10'dan görüldüğü gibi, ΔH değerinin negatif olması, doğal bentonit üzerine 8HQ adsorpsiyonunun ekzotermik bir süreç olduğunu, 40 kJ mol⁻¹'den daha küçük bir değere sahip olması ise adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermektedir.

Çalışılan bütün sıcaklıklar için hesaplanan ΔG değerlerinin negatif olması, doğal bentonit üzerine 8HQ adsorpsiyonunun kendiliğinden olduğunu

göstermektedir. ΔG 'nin -20 kJ mol^{-1} civarında sınır değerlere sahip olması ise adsorpsiyonun fiziksel bir olay olduğunu desteklemektedir. Sistemin düzensizliğinin bir ölçüsü olan ΔS değerinin pozitif olması, adsorpsiyon sırasında katı-çözelti arayüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir.

7.3.2.5. 8-Hidroksikinolin için desorpsiyon çalışmaları

Adsorpsiyon deneyleri sonrasında adsorbanın tekrar kullanılabilirliğini araştırmak üzere desorpsiyon deneyleri yapılmıştır. 8HQ'nun doğal bentonit üzerine gerçekleştirilen adsorpsiyon/desorpsiyon döngüleri sonucu elde edilen sonuçlar Şekil 7.24'de gösterilmektedir.



Şekil 7.24. Doğal bentonit üzerine 8-hidroksikinolinin adsorpsiyon/desorpsiyon döngüleri

Şekil 7.24'den görüldüğü gibi, kullanılan doğal bentonit adsorpsiyon/desorpsiyon için sekiz kez tekrar tekrar kullanılmıştır. Adsorplanan ve desorplanan 8HQ miktarındaki azalmanın sekiz döngü boyunca %10'dan daha fazla olmadığı gözlenmiştir. Bu durumda, adsorpsiyon/desorpsiyon döngüleri sırasındaki doğal bentonit miktarındaki azalmanın ihmâl edilebilir düzeyde olduğu söylene de, ilk dört döngü için adsorbanın kullanılabilirlik veriminin daha iyi olduğu kanısına varılabilir.

7.4. Benzotiyofen Adsorpsiyonu

7.4.1. Benzotiyofen adsorpsiyonu için adsorban taraması

Sulu çözeltiden benzotiyofenin (BT) adsorpsiyonla uzaklaştırılması için uygun adsorbantı belirlemek amacıyla yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 7.11'de verilmektedir.

Çizelge 7.11. Farklı adsorbanlar üzerine benzotiyofenin adsorpsiyon sonuçları

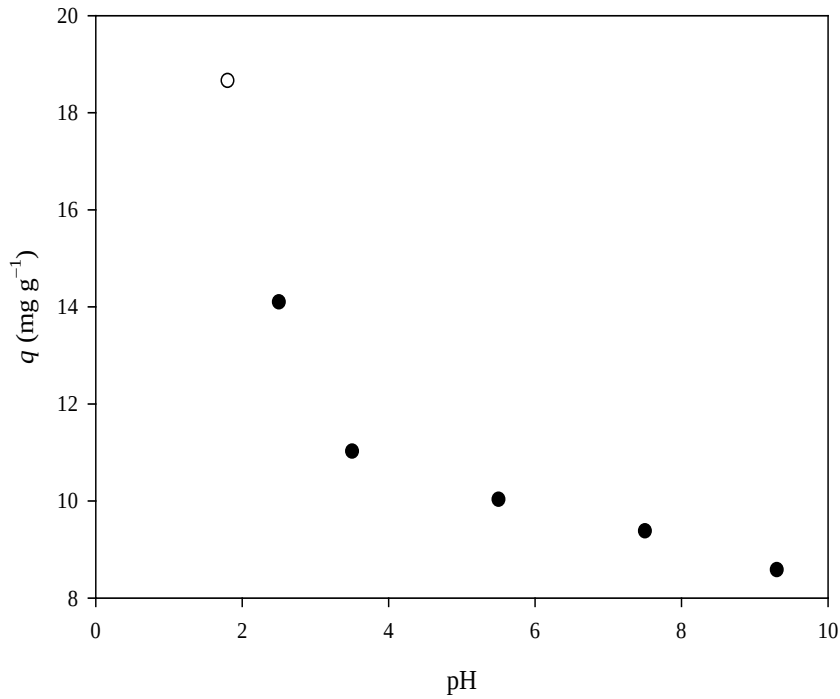
pH	q (mg g ⁻¹)						
	1,8	2-3	3-3,5	3,5-4	4,5-6	6-7	7,5-9
Doğal bentonit	18,66	14,10	11,02	10,03	9,38		8,58
DTMA-bentonit	14,48	15,64		15,94		16,22	
HDTMA-bentonit	15,91	16,25		16,38	16,93	17,07	
ODTMA-bentonit	15,60	15,96		16,00		16,24	
BTMA-bentonit	13,18	14,18		13,27		13,59	
DDPS-bentonit	9,30		9,21			9,49	
Beyaz sepiyolit	9,86		7,89	9,15	8,32	10,07	
Na-beyaz sepiyolit	8,64			8,80	9,48		11,61
DEDMA-sepiyolit	7,23	9,23			7,26	9,61	
HDTMA-sepiyolit.	8,87			8,31	8,80		

Çizelge 7.11 incelendiğinde BT adsorpsiyonu için en uygun adsorbanın doğal bentonit olduğu söylenebilir. Bununla birlikte BT adsorpsiyonu için kullanılan DTMA-bentonit, HDTMA-bentonit ve ODTMA-bentonit organo-bentonitleri için de farklı pH'larda elde edilen sonucun doğal bentonitten çok farklı olmadığı görülmektedir. Bu durumda modifiye adsorbanların kullanılması adsorpsiyonda bir avantaj sağlamayacağı için doğal bir adsorban olan bentonitin kullanılması daha uygundur.

7.4.2. Doğal bentonit üzerine benzotiyofen adsorpsiyonu

7.4.2.1. Adsorpsiyonun pH ile değişimi ve zeta potansiyel ölçümleri

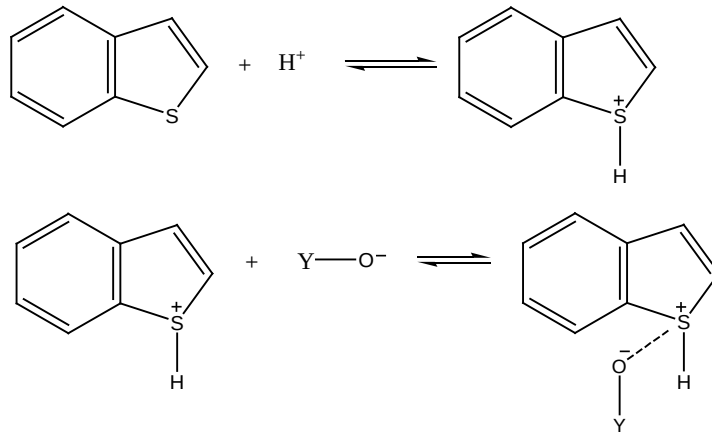
Doğal bentonit üzerine BT adsorpsiyonunda 20°C sıcaklıkta adsorplanan BT miktarları ile pH değişimleri Şekil 7.25'de görülmektedir. BT çözeltisi içerisindeki doğal bentonitin pH'a bağlı olarak zeta potansiyeli değişimi ise Ek-5'de verilmektedir.



Şekil 7.25. Doğal bentonit üzerine benzotiyofen adsorpsiyonunun pH ile değişimi

Çizelge 7.11 ve Şekil 7.25 incelendiğinde, doğal bentonit üzerine BT adsorpsiyonunda pH 1,8'de adsorplanan madde miktarının maksimum olduğu görülmektedir, dolayısıyla BT'nin doğal bentonit üzerine adsorpsiyonuna ilişkin kinetik ve izoterm deneyleri bu pH'da gerçekleştirilmiştir.

Şekil 7.25'den görüldüğü gibi doğal bentonit üzerine BT adsorpsiyonunda pH önemli bir faktördür. Düşük pH'larda yüksek BT adsorpsiyonu gözlenirken, pH arttıkça adsorpsiyon miktarının azaldığı görülmektedir. Asidik ortamda, ortamdaki H^+ iyonu ile BT'nin etkileşmesinden oluşan BTH^+ iyonunun negatif yüklü bentonit yüzeyi ile etkileşimi daha fazla olacağından bu bölgede yüksek BT adsorpsiyonu gerçekleşmektedir. Bu etkileşim aşağıdaki mekanizma ile ifade edilebilir:

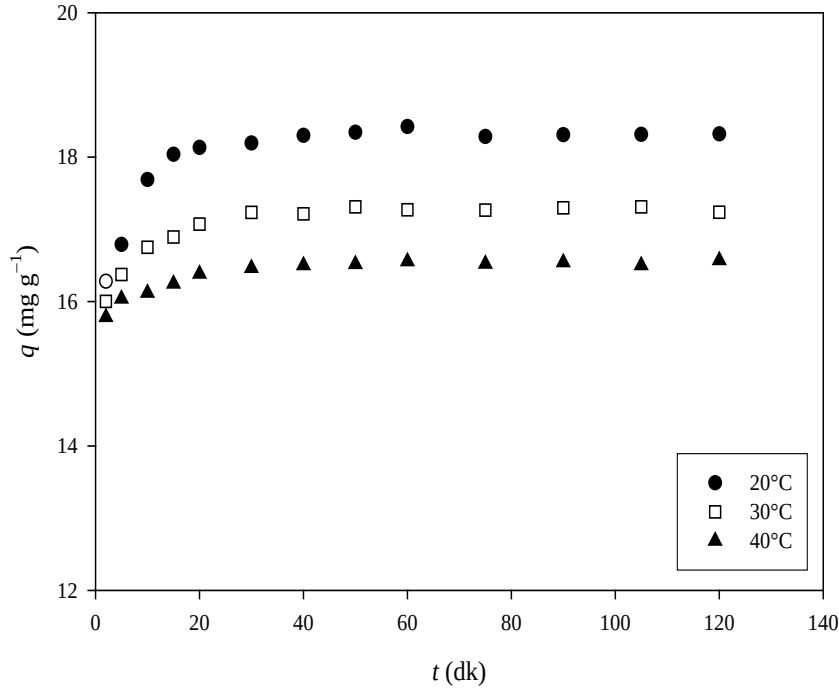


Bazı ortamlarda ise negatif yüklü BT^- ile negatif yüklü bentonit arasındaki itme kuvvetlerinin varlığından dolayı adsorpsiyon miktarı düşmektedir.

BT çözeltisi içerisindeki doğal bentonitin pH'a bağlı olarak zeta potansiyeli değişimi (Şekil E5.5) incelendiğinde, BT adsorpsiyonuyla yüzeydeki negatif yük yoğunluğunun doğal bentonitin yük yoğunluğuna göre azaldığı görülmektedir. Doğal bentonitin pH 2 civarında zeta potansiyeli $-27,5$ mV iken, BT çözelti içerisindeki doğal bentonitin aynı pH'taki zeta potansiyeli -19 mV'dur. Bu artış BTH^+ iyonunun yüzey yüküne yaptığı katkıdan kaynaklanmaktadır.

7.4.2.2. Benzotiyofenin adsorpsiyon kinetiği

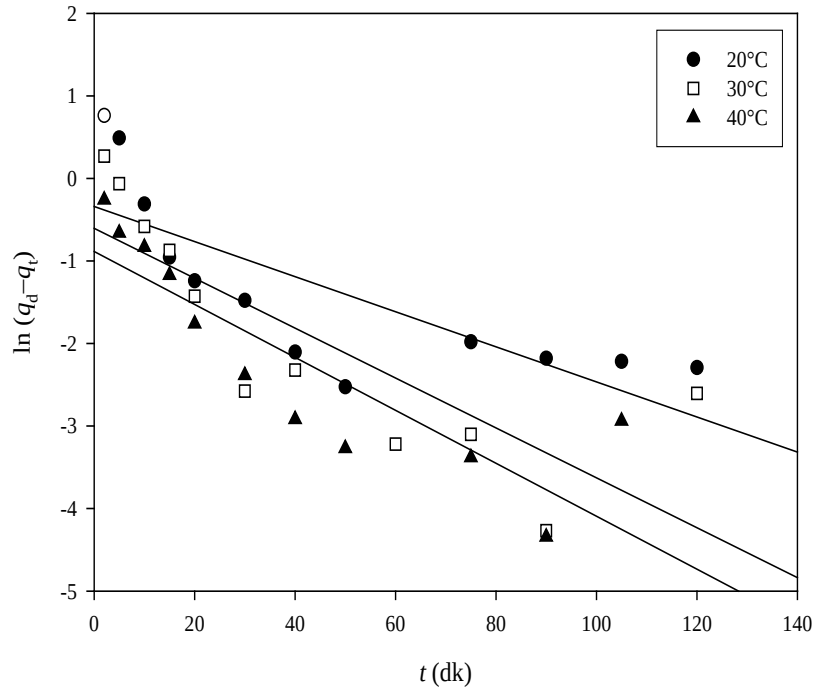
Doğal bentonit üzerine BT'nin farklı sıcaklık ve zaman aralıklarında adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimleri Şekil 7.26'da gösterilmektedir.



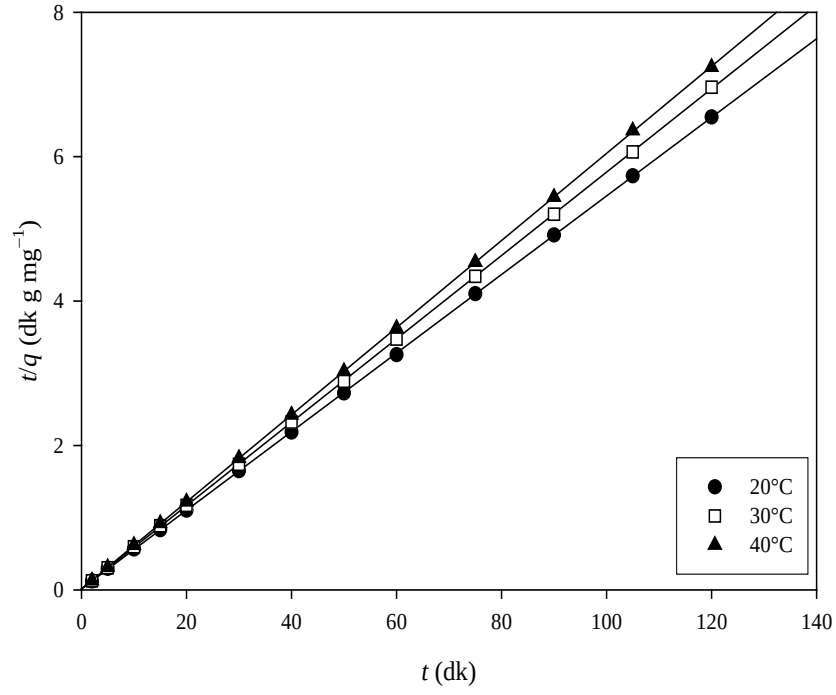
Şekil 7.26. Farklı sıcaklıklarda doğal bentonit üzerine benzotiyofen adsorpsiyonunun zamanla değişimi

Şekil 7.26 incelendiğinde, doğal bentonit üzerine BT adsorpsiyonunun sıcaklığın artmasıyla azaldığı görülmektedir. Bu durum, BT adsorpsiyonunun ekzotermik bir süreç olabileceğini düşündürmektedir. Azalışın nedeni, yüksek sıcaklıklarda BT ile adsorban yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerinin zayıflaması ve adsorplanan moleküllerin katı fazdan çözelti fazına geçme eğiliminin artması olarak düşünülebilir. Ayrıca adsorpsiyon denge sürelerinin 20°C için 40 dk, 30°C için 30 dk ve 40°C için 20 dk olduğu Şekil 7.26'dan açıkça görülmektedir. Deneysel verilere göre, dengedeki adsorplanan BT miktarları 20°C için $18,42 \pm 0,17$; 30°C için $17,30 \pm 0,18$; 40°C için $16,57 \pm 0,10$ olarak bulunmuştur.

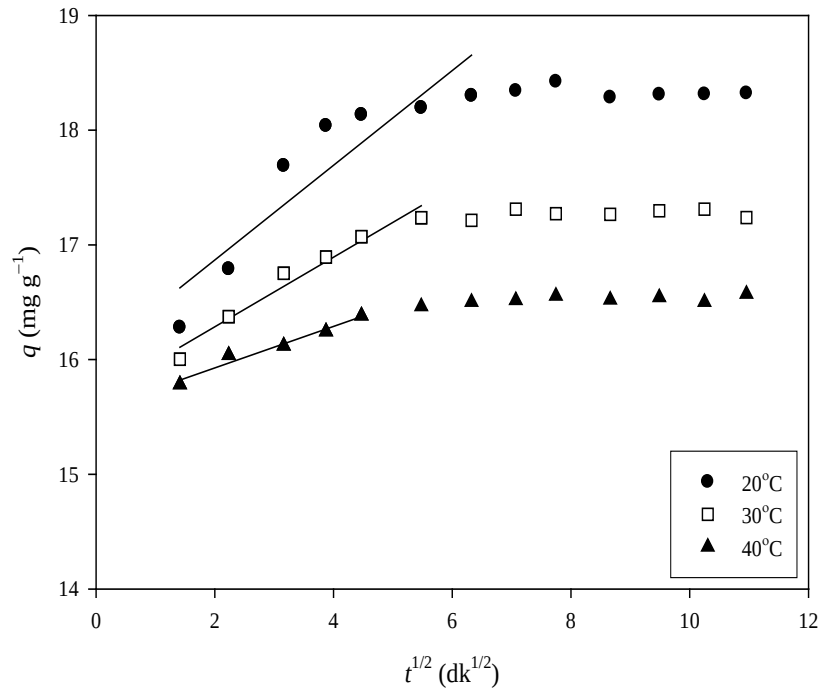
Farklı sıcaklıklarda doğal bentonit üzerine BT adsorpsiyonuna ait Lagergren-birinci-dereceden hız ifadeleri (Eşitlik 4.29) için hesaplanan değerlere göre çizilen t 'ye karşı $\ln(q_d - q_t)$ grafikleri Şekil 7.27'de, yalancı-ikinci-dereceden hız ifadeleri (Eşitlik 4.32) için hesaplanan değerlere göre çizilen t 'ye karşı t/q grafikleri Şekil 7.28'de ve partikül içi difüzyon modeline (Eşitlik 4.26) göre çizilen $t^{1/2}$ 'ye karşı q grafikleri ise Şekil 7.29'da görülmektedir. Bu grafiklerden elde edilen doğruların eğim ve ordinatı kesim noktasından hesaplanan kinetik değerler ve deneysel olarak belirlenen dengedeki q_d değerleri ise Çizelge 7.12'de verilmektedir.



Şekil 7.27. Farklı sıcaklıklarda doğal bentonit üzerine benzotiyofen adsorpsiyonunun Lagergren-birinci-dereceden kinetiği



Şekil 7.28. Farklı sıcaklıklarda bentonit üzerine benzotiyofen adsorpsiyonunun yalancı-ikinci-dereceden kinetiği



Şekil 7.29. Farklı sıcaklıklarda bentonit üzerine benzotiyofen adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon grafiği

Çizelge 7.12. Doğal bentonit üzerine benzotiyofen adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreler

t (°C)	q_d (mg g ⁻¹)	Lagergren-birinci-derece			Yalancı-ikinci-derece			Partikül içi difüzyon		
		k_1 (dk ⁻¹)	q_1 (mg g ⁻¹)	r_1^2	k_2 (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	q_2 (mg g ⁻¹)	r_2^2	k_p (mg g ⁻¹ dk ^{-1/2})	C (mg g ⁻¹)	r_p^2
20	18,42±0,17	0,021	0,711	0,608	0,200	18,38	0,999	0,413	16,04	0,833
30	17,30±0,18	0,030	0,546	0,659	0,248	17,32	0,999	0,304	15,68	0,963
40	16,57±0,10	0,032	2,425	0,749	0,296	16,58	0,999	0,181	15,56	0,966

Çizelge 7.12 incelendiğinde, Lagergren-birinci-dereceden kinetik model için elde edilen korelasyon katsayısı (r_1^2) değerlerinin düşük olduğu ve yalancı-ikinci-dereceden kinetik model için elde edilen korelasyon katsayısı (r_2^2) değerlerinin ise bütün sıcaklıklar için 0,999 olduğu görülmektedir. Yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele göre hesaplanan maksimum adsorpsiyon miktarları (q_2) sıcaklık artışıyla azalmaktadır. Ayrıca bu kinetik modele göre hesaplanan hız sabitlerinin (k_2), sıcaklığın arttıkça artması, adsorpsiyon denge sürelerinin ise azalması yukarıdaki sonucunu desteklemektedir. Ayrıca bu modelden hesaplanan q_2 değerlerinin deneysel olarak bulunan dengedeki q_d değerleri ile uyumlu olması da, doğal bentonit üzerine BT adsorpsiyon kinetiğinin yalancı-ikinci-dereceden olduğuna dair bir kanıttır.

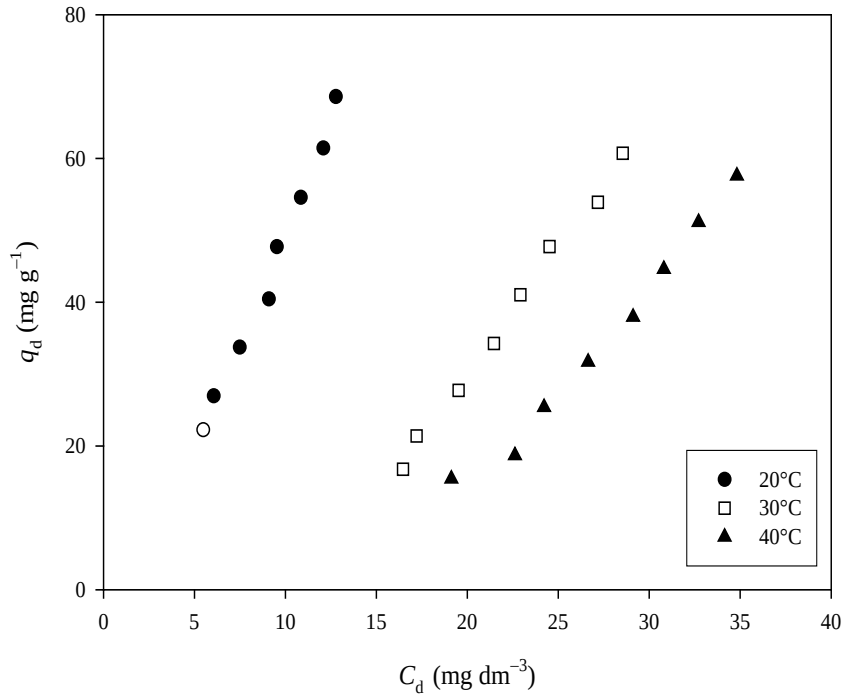
Doğal bentonit üzerine BT adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon modeline göre çizilen grafikler (Şekil 7.29) incelendiğinde, 20°C için 40 dk, 30°C için 30 dk ve 40°C için 20 dk'ya kadar olan süreçte doğrusal olup ($r_p^2 > 0,832$), bu sürelerden sonra bir plato içermektedir. Doğrusal kısım partikül içi difüzyondan, plato ise denge durumundan kaynaklanmaktadır. Doğrunun orijinden geçmemesi ise hız belirleyen basamağın partikül içi difüzyon olmadığını göstermektedir.

Bu nedenlerden dolayı, doğal bentonit üzerine BT adsorpsiyonunun çalışılan bütün sıcaklıklar için yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele (Şekil 7.28) uymakla birlikte, partikül içi difüzyonun (Şekil 7.29) da adsorpsiyon dengesinin oluşması süresince etkili olabileceği düşünülmektedir.

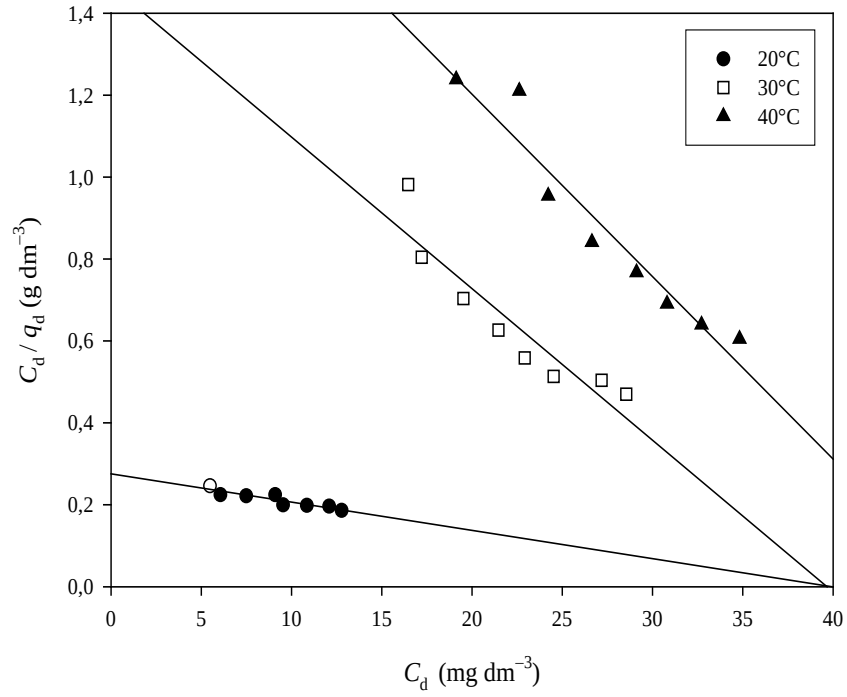
7.4.2.3. Benzotiyofenin adsorpsiyon izotermi

Doğal bentonit üzerine farklı derişimlerdeki BT'nin 60 dk'lık karıştırma süresi sonundaki adsorplanan BT miktarları ile çözeltide kalan madde derişimlerinin değişimi Şekil 7.30'da gösterilmektedir. Adsorpsiyon için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi ile uygulanmasıyla elde edilen grafikler ise sırasıyla Şekil 7.31 ve Şekil 7.32'de gösterilmektedir. Ayrıca Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi için hesaplanan sabitler Çizelge 7.13'de verilmektedir.

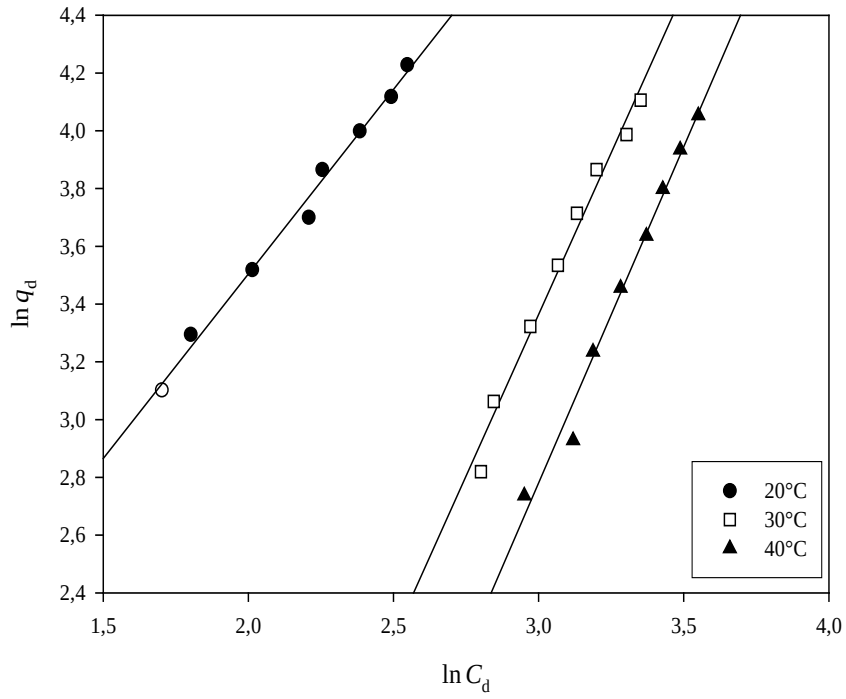
BT'nin doğal bentonit üzerine adsorpsiyonunun derişimle değişimi (şekil 7.30) incelendiğinde, derişimdeki artışla genel olarak adsorpsiyon miktarının hızlı bir şekilde arttığı gözlenmektedir. Bu durum, derişim artışıyla bentonit ile BT arasındaki etkileşimin yoğunlaşmasından kaynaklanmaktadır. BT adsorpsiyon izoterminin genel adsorpsiyon izotermlerinden Tip II'ye benzediği ve adsorpsiyon dengesine ulaşmadığı görölmektedir. Bu genel izoterm şeklinden de adsorpsiyonun Freundlich adsorpsiyon izoterm modeline uyduğu tahmin edilebilir. Sıcaklığın artmasıyla, adsorpsiyonun azalması ise adsorpsiyonun fiziksel olduğunu gösteren bir bulgudur.



şekil 7.30. Doğal bentonit üzerine benzotiyofen adsorpsiyonunun derişimle değişimi



Şekil 7.31. Doğal bentonit üzerine benzotiyofen adsorpsiyonuna ait Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 7.32. Doğal bentonit üzerine benzotiyofen adsorpsiyonuna ait Freundlich adsorpsiyon izotermi

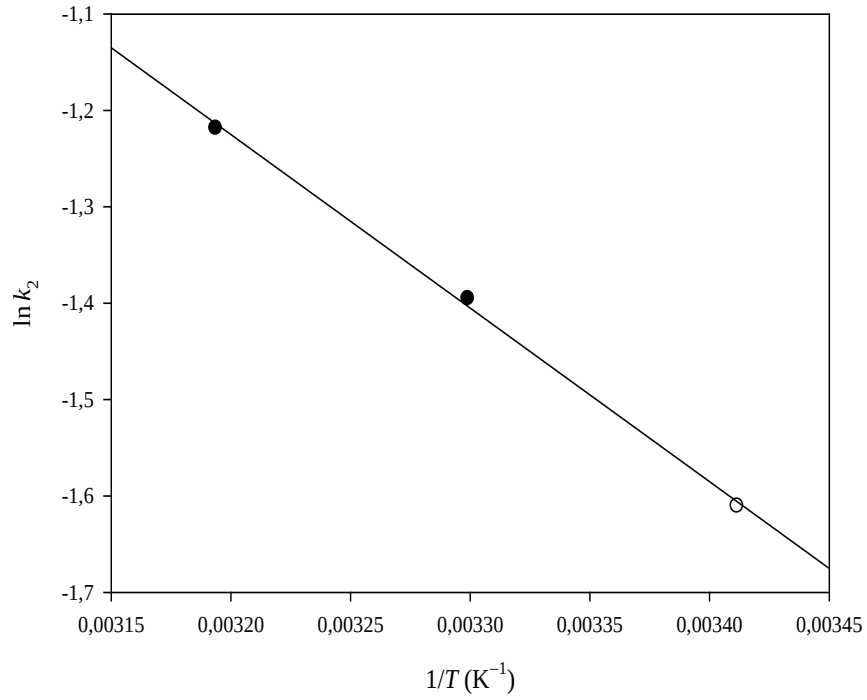
Çizelge 7.13. Doğal bentonit üzerine benzotiyofen adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm sabitleri

t (°C)	Langmuir			Freundlich		
	K_L (dm ³ mol ⁻¹)	q_m (mg g ⁻¹)	r_L^2	K_F (dm ³ g ⁻¹)	$1/n$	r_F^2
20	-0,501	3,596	0,990	2,583	1,278	0,992
30	-15,535	0,641	0,950	0,035	2,238	0,984
40	-10,196	0,469	0,977	0,015	2,328	0,985

Şekil 7.31, Şekil 7.32 ve Çizelge 7.13 incelendiğinde, bütün sıcaklıklarda, Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi için çizilen grafiklerden yüksek korelasyon katsayısı değerleri elde edilmiştir. Bununla birlikte, Langmuir adsorpsiyon izoterminden hesaplanan K_L değerleri ile birlikte q_m değerlerinin de deneysel verilere göre anlamsız olması nedeniyle doğal bentonit üzerine BT adsorpsiyonu Freundlich izotermine uyduğu düşünülmektedir. Ayrıca adsorpsiyon kapasitesiyle orantılı olan K_F 'nin sıcaklık arttıkça azalması, adsorpsiyonun düşük sıcaklıklarda daha yüksek olduğunu göstermektedir. $1/n$ değerinin 1'in üzerinde bir değere sahip olması, yüzeyin tamamen heterojen bir yapıya sahip olmadığını hakkında bilgi vermektedir.

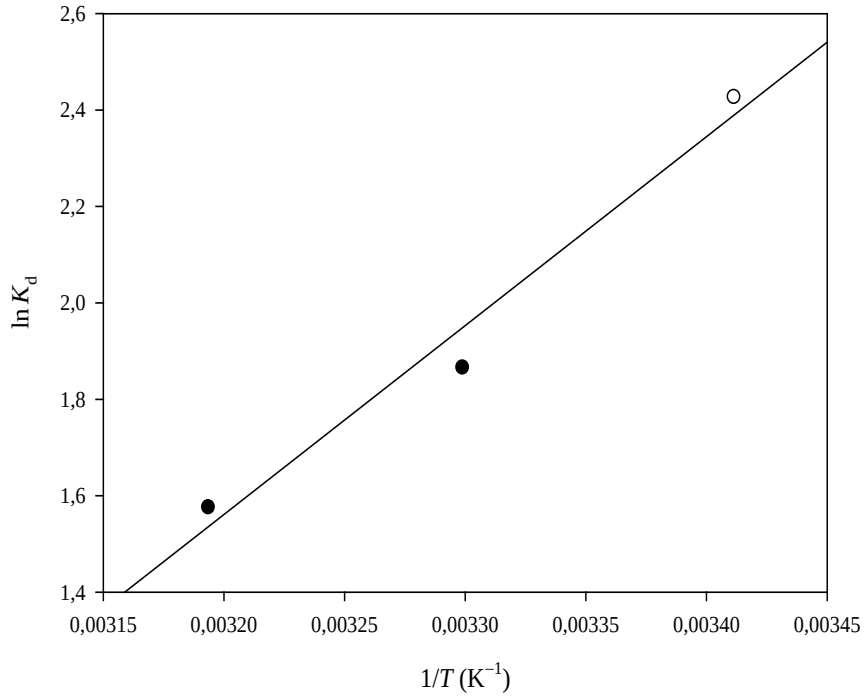
7.4.2.4. Benzotiyofenin adsorpsiyon termodinamiği

Doğal bentonit üzerine BT'nin 20, 30 ve 40°C sıcaklıklardaki adsorpsiyonunun hesaplanan yalancı-ikinci-dereceden hız sabiti (k_2) değerleri (Çizelge 7.12) kullanılarak, Eşitlik 4.35'e göre $1/T$ 'ye karşı $\ln k_2$ grafiği (Şekil 7.33) çizilmiştir. Elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi (E_a) 14,97 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu değer doğal bentonit üzerine BT adsorpsiyonunun fiziksel olduğunu bir göstergesidir.



Şekil 7.33. Doğal bentonit üzerine benzotriofenin adsorpsiyonuna ait Arrhenius grafiği

Doğal bentonit üzerine BT adsorpsiyonu için denge sabitini (K_d) hesaplamak amacıyla (Eşitlik 4.36), dengedeki çözeltinin birim hacmindeki adsorplanan madde miktarını (C_A) ve çözeltide kalan madde derişimini (C_C) belirlemek için Çizelge 3.12’de verilen q_2 değerleri kullanılmıştır. Hesaplanan K_d değerleri kullanılarak Eşitlik 4.37’e göre serbest enerji değişimleri (ΔG) belirlenmiştir. Eşitlik 4.38’e göre $1/T$ ’ye karşı $\ln K_d$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun (Şekil 7.34) eğiminden entalpi değişimi (ΔH), kesiminden entropi değişimi (ΔS) hesaplanmıştır. Elde edilen termodinamik sonuçlar Çizelge 7.14’de verilmektedir.



Şekil 7.34. Doğal bentonit üzerine benzotiyofen adsorpsiyonuna ait van't Hoff grafiği

Çizelge 7.14. Doğal bentonit üzerine benzotiyofen adsorpsiyonuna ait termodinamik sonuçlar

t (°C)	E_a (kJ mol ⁻¹)	K_d	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
20	14,97	11,34	-32,58	-5,92	-91,27
30		6,468		-4,71	
40		4,841		-4,11	

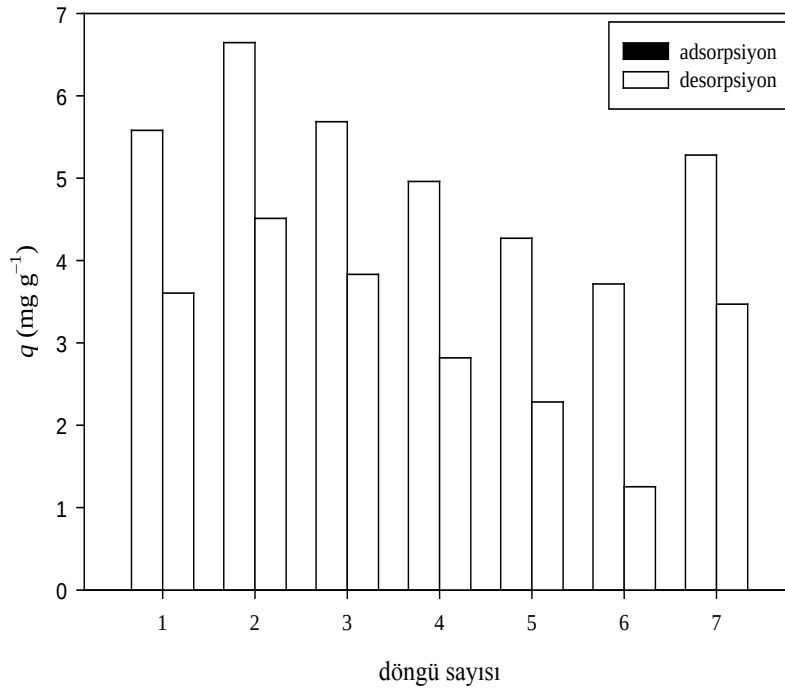
Çizelge 7.14'den görüldüğü gibi, ΔH değerinin negatif olması, doğal bentonit üzerine BT adsorpsiyonunun ekzotermik bir süreçle gerçekleştiğini, 40 kJ mol⁻¹'den daha küçük bir değere sahip olması ise adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermektedir.

Bütün sıcaklıklar için hesaplanan ΔG değerlerinin negatif olması, doğal bentonit üzerine BT adsorpsiyonunun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. ΔG 'nin -20 kJ mol⁻¹'den daha küçük bir değere sahip olması ise yine

adsorpsiyonun fiziksel bir olay olduğunu desteklemektedir. Sistemin düzensizliğinin bir ölçüsü olan ΔS değerinin negatif olması, adsorpsiyon sırasında katı-çözelti arayüzeyinde düzensizliğin azaldığını göstermektedir.

7.4.2.5. Benzotiyofen için desorpsiyon çalışmaları

Adsorpsiyon deneyleri sonrasında adsorbanın tekrar kullanılabilirliğini araştırmak üzere desorpsiyon deneyleri yapılmıştır. BT'nin doğal bentonit üzerine gerçekleştirilen adsorpsiyon/desorpsiyon döngüleri sonucu elde edilen sonuçlar Şekil 7.35'de gösterilmektedir.



Şekil 7.35. Doğal bentonit üzerine benzotiyofenin adsorpsiyon/desorpsiyon döngüleri

Şekil 7.35 incelendiğinde, kullanılan doğal bentonit adsorpsiyon/desorpsiyon için yedi kez tekrar tekrar kullanılmıştır. Adsorplanan ve desorplanan BT miktarları arasındaki farkın yedi döngü boyunca %35'ten daha az olmadığı gözlenmiştir. Bu sonuç doğrultusunda doğal bentonitin BT adsorpsiyonu için tekrar tekrar kullanılabilir bir adsorban olmadığı söylenebilir. Ayrıca

desorpsiyon deneyleri sonucunda bentonit üzerine BT adsorpsiyonundan sonra yapılan santrifüjleme işleminden sonra belirlenen adsorpsiyon miktarlarının daha önceki kinetik çalışmalarından elde edilen adsorpsiyon miktarlarından daha düşük oldukları gözlenmiştir.

7.5. Dibenzofuran Adsorpsiyonu

7.5.1. Dibenzofuran adsorpsiyonu için adsorban taraması

Sulu çözeltiden dibenzofuranın (DBF) adsorpsiyonla uzaklaştırılması için uygun adsorbanı belirlemek amacıyla yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 7.15’de verilmektedir.

Çizelge 7.15 incelendiğinde DBF adsorpsiyonu için en uygun adsorbanın HDTMA-bentonit ve ODTMA-bentonit olduğu görülmekle birlikte, DBF adsorpsiyonu için HDTMA-bentonit adsorban olarak seçilmiştir. Sonuçları karşılaştırmak amacıyla doğal bentonit üzerine DBF adsorpsiyonu da gerçekleştirilmiştir.

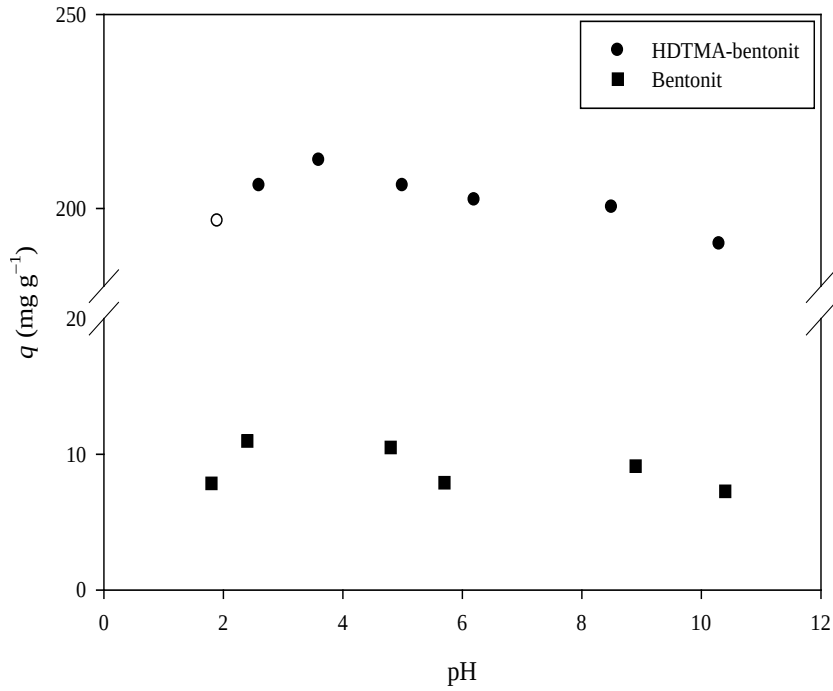
Çizelge 7.15. Farklı adsorbanlar üzerine dibenzofuranın adsorpsiyon sonuçları

	$q \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$						
pH	1,6-1,9	2-2,5	3	3,5	4,5-6	6-7	7,5-9
Doğal bentonit	5,83	6,43	6,24	5,51	4,77	5,27	4,02
HDTMA-bentonit	17,88	18,15		18,05		18,15	
ODTMA-bentonit	17,15			18,14	17,95		18,11
BTMA-bentonit	8,53	8,28		8,14			8,56
DDPS-bentonit	8,85			8,05		8,82	
Doğal sepiyolit	7,99	8,59		7,63		8,30	
Na-beyaz sepiyolit	9,79		6,65	8,66		9,70	
DEDMA-sepiyolit	12,33		11,48	12,04		11,69	

7.5.2. HDTMA-bentonit üzerine dibenzofuran adsorpsiyonu

7.5.2.1. Doğal bentonit ve HDTMA-bentonit üzerine dibenzofuran adsorpsiyonunun pH ile değişimi ve zeta potansiyel ölçümleri

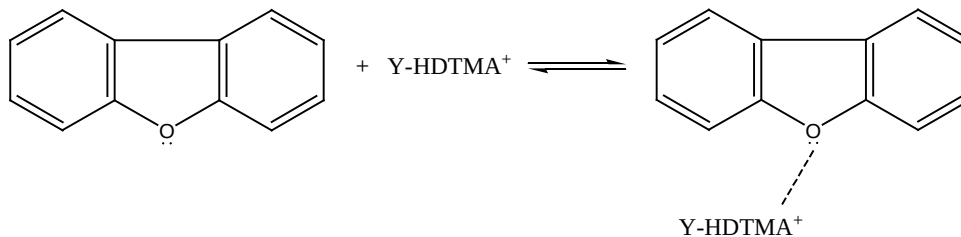
Doğal bentonit ve HDTMA-bentonit üzerine DBF adsorpsiyonunda 20°C’de adsorplanan madde miktarı ile pH değişimi Şekil 7.36’da gösterilmektedir. 10 mg dm⁻³ derişimindeki DBF çözeltisi içerisindeki HDTMA-bentonitin pH’a bağlı olarak zeta potansiyeli değişimi ise Ek-5’de verilmektedir.



Şekil 7.36. HDTMA-bentonit ve doğal bentonit üzerine dibenzofuran adsorpsiyonunun pH ile değişimi

Şekil 7.36 incelendiğinde DBF’nin HDTMA-bentonit üzerine adsorpsiyon miktarının doğal bentonite göre yaklaşık 20 kat daha fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca DBF’nin HDTMA-bentonit üzerine adsorpsiyonunda pH’ın etkili olduğu ve adsorpsiyon için en uygun pH’ın 3,5 civarında olduğu bulunmuştur. Bu pH

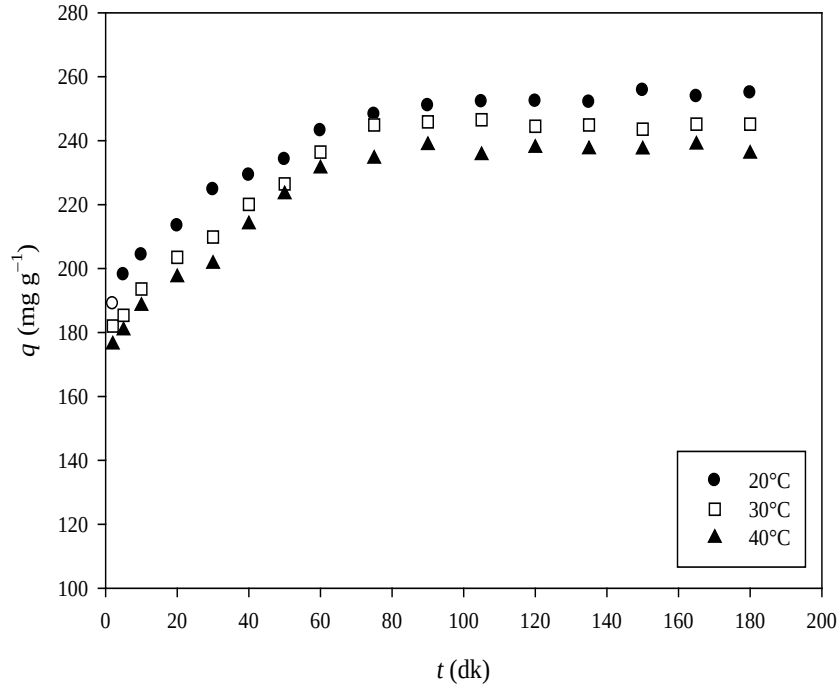
değerinde HDTMA^+ kationunun bentonite bağlanmasıyla hidrofobik özellik kazanan adsorban yüzeyiyle, polaritesi düşük olan DBF molekülleri arasındaki dipol-dipol etkileşimi arttığından adsorplanan madde miktarı da artmaktadır. Diğer pH değerlerinde de adsorpsiyon miktarının fazla değişmediği görülmüştür. DBF ile HDTMA-bentonit arasındaki etkileşim aşağıdaki gibi gösterilebilir:



DBF çözeltisi içerisindeki HDTMA-bentonitin pH'a bağlı olarak zeta potansiyeli değişimi (Şekil E5.6) incelendiğinde, DBF adsorpsiyonuyla pH 3,5 civarında 50 mV'luk bir zeta potansiyeli elde edilirken, HDTMA-bentonite ait bu pH'daki zeta potansiyeli yaklaşık olarak 50 mV'dur. Bu sonuç adsorplanan DBF'nin nötral formda olduğunu düşündürmektedir.

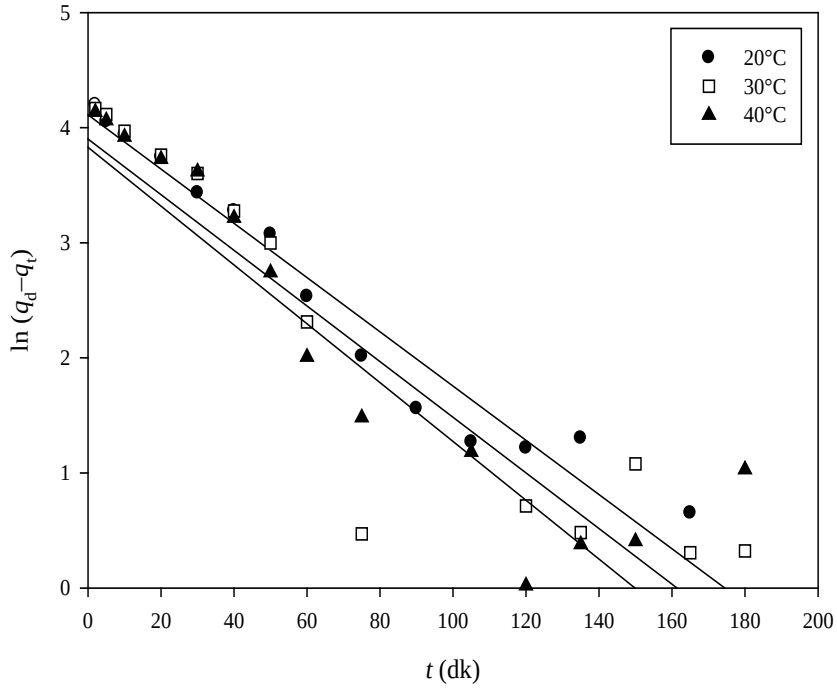
7.5.2.2. Dibenzofuranın adsorpsiyon kinetiği

HDTMA-bentonit üzerine DBF'nin farklı sıcaklık ve zaman aralıklarındaki adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi Şekil 7.37'de gösterilmektedir. Şekil 7.37 incelendiğinde, HDTMA-bentonit üzerine DBF adsorpsiyonunun sıcaklığın artmasıyla azaldığı görülmektedir. Azalışın nedeni, yüksek sıcaklıklarda DBF ile adsorban yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerinin zayıflaması ve adsorplanan moleküllerin katı fazdan çözelti fazına geçme eğiliminin artması olarak düşünülebilir. Sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon miktarının azalması, DBF adsorpsiyonunun ekzotermik bir süreç olabileceğini düşündürmektedir. Ayrıca adsorpsiyonun çalışılan bütün sıcaklıklar için 75 dk içerisinde dengeye ulaştığı görülmektedir. Deneysel verilere göre, dengedeki adsorplanan DBF miktarları 20°C için $252,16 \pm 0,84$; 30°C için $245,18 \pm 15,98$; 40°C için $238,55 \pm 7,92$ olarak bulunmuştur.

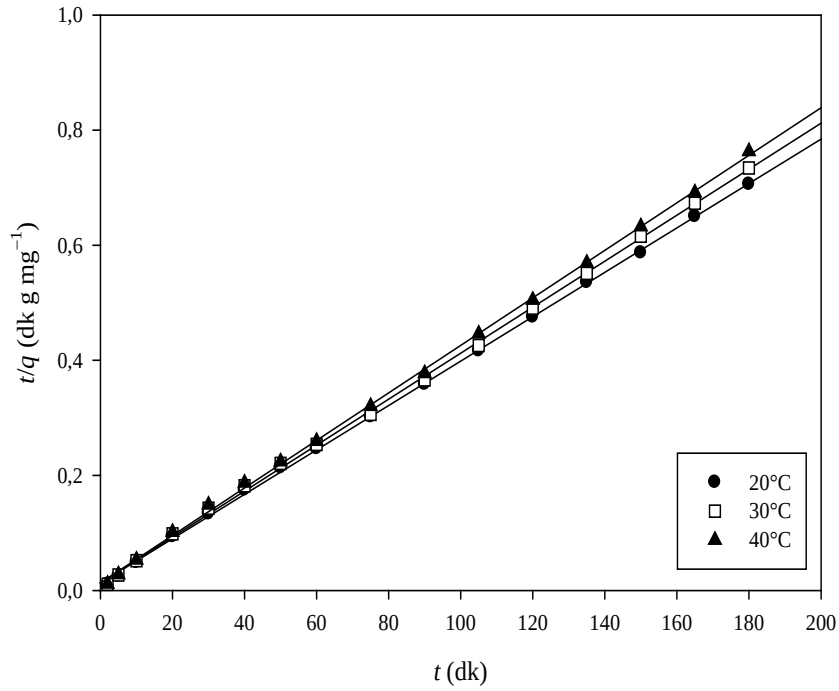


Şekil 7.37. Farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine dibenzofuran adsorpsiyonunun zamanla değişimi

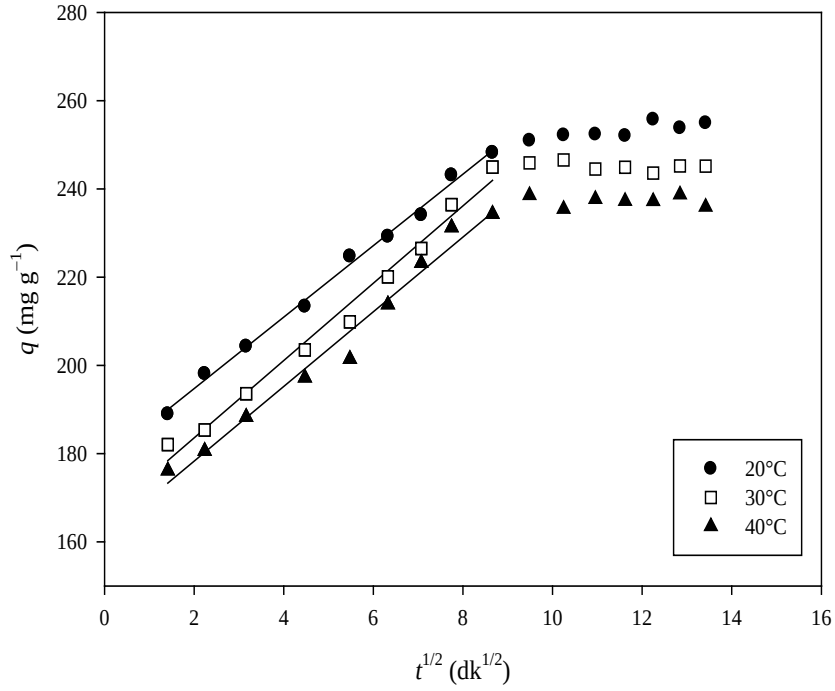
Farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine DBF adsorpsiyonuna ait Lagergren-birinci-dereceden hız ifadeleri (Eşitlik 4.29) için hesaplanan değerlere göre çizilen t 'ye karşı $\ln(q_d - q_t)$ grafikleri Şekil 7.38'de, yalancı-ikinci-dereceden hız ifadeleri (Eşitlik 4.32) için hesaplanan değerlere göre çizilen t 'ye karşı t/q grafikleri Şekil 7.39'da ve partikül içi difüzyon modeline (Eşitlik 4.26) göre çizilen $t^{1/2}$ 'ye karşı q grafikleri ise Şekil 7.40'da görülmektedir. Bu grafiklerden elde edilen doğruların eğim ve ordinatı kesim noktalarından hesaplanan kinetik değerler ve deneysel olarak belirlenen dengedeki q_d değerleri ise Çizelge 7.16'da verilmektedir.



Şekil 7.38. Farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine dibenzofuran adsorpsiyonunun Lagergren-birinci-dereceden kinetiği



Şekil 7.39. Farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine dibenzofuran adsorpsiyonunun yalancı-ikinci-dereceden kinetiği



Şekil 7.40. Farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine dibenzofuran adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon grafiği

Çizelge 7.16 incelendiğinde, Lagergren-birinci-dereceden kinetik model için elde edilen korelasyon katsayısı (r_1^2) değerlerinin düşük olduğu ve yalancı-ikinci-dereceden kinetik model için elde edilen korelasyon katsayısı (r_2^2) değerlerinin ise bütün sıcaklıklar için 0,999 olduğu görülmektedir. Ayrıca yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele göre hesaplanan maksimum adsorpsiyon miktarları (q_2) sıcaklık artışıyla azalmakta olup, bu sonuçlar deneysel olarak bulunan dengedeki q_d değerleri ile uyumludur. Yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele göre hesaplanan hız sabitleri (k_2), sıcaklık arttıkça artmaktadır. Bu sonuç, adsorpsiyon denge sürelerinin sıcaklık artışıyla azalması sonucunu desteklemektedir. Buna göre HDTMA-bentonit üzerine DBF adsorpsiyonu da yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele uymaktadır.

Çizelge 7.16. HDTMA-bentonit üzerine dibenzofuran adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreler

t (°C)	q_d (mg g ⁻¹)	Lagergren-birinci-derece			Yalancı-ikinci-derece			Partikül içi difüzyon		
		k_1 (dk ⁻¹)	q_1 (mg g ⁻¹)	r_1^2	k_2 (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	q_2 (mg g ⁻¹)	r_2^2	k_p (mg g ⁻¹ dk ^{-1/2})	C (mg g ⁻¹)	r_p^2
20	252,16±0,84	0,024	61,01	0,968	1,17×10 ⁻³	259,13	0,999	8,102	178,63	0,995
30	245,18±15,98	0,024	49,45	0,762	1,24×10 ⁻³	250,25	0,999	8,763	166,03	0,987
40	238,55±7,92	0,026	46,01	0,853	1,28×10 ⁻³	240,91	0,999	8,465	161,34	0,980

HDTMA-bentonit üzerine DBF adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon modeline göre çizilen grafik (Şekil 7.40), çalışılan bütün sıcaklıklar için 75 dk'ya kadar olan süreçte doğrusal olup ($r_p^2 > 0,979$) bu sürelerden sonra bir plato içermektedir. Doğrusal kısım partikül içi difüzyondan, plato ise denge durumundan kaynaklanmaktadır. Doğrunun orijinden geçmemesi ise hız belirleyen basamağın partikül içi difüzyon olmadığını göstermektedir.

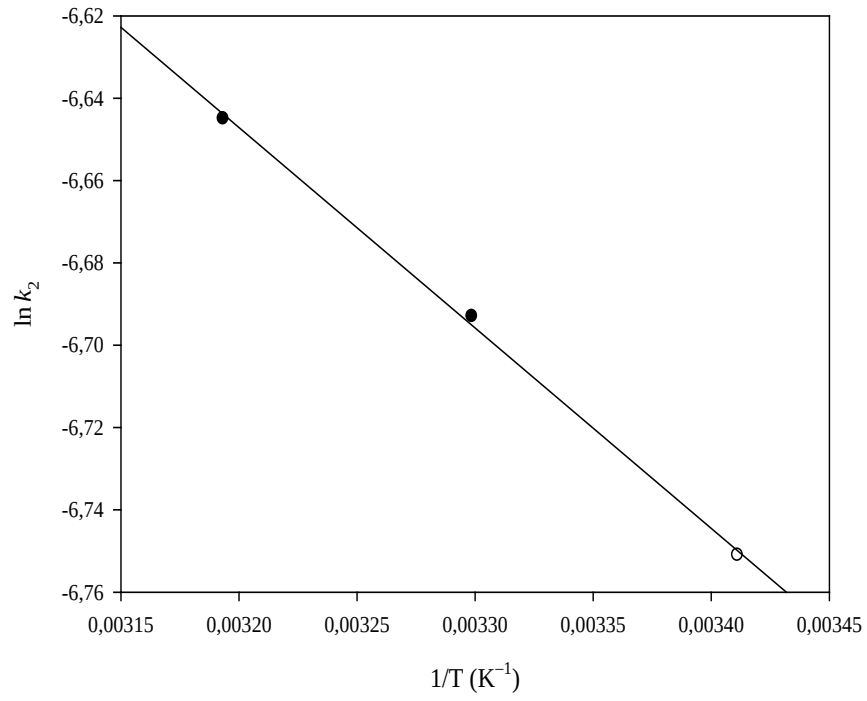
Elde edilen bütün sonuçlar değerlendirildiğinde, HDTMA-bentonit üzerine DBF adsorpsiyonun çalışılan bütün sıcaklıklar için yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele (Şekil 7.39) uymakla birlikte, partikül içi difüzyonun (Şekil 7.40) da 75 dk'ya kadar etkili olabileceği düşünülmektedir.

7.5.2.3. Dibenzofuranın adsorpsiyon termodinamiği

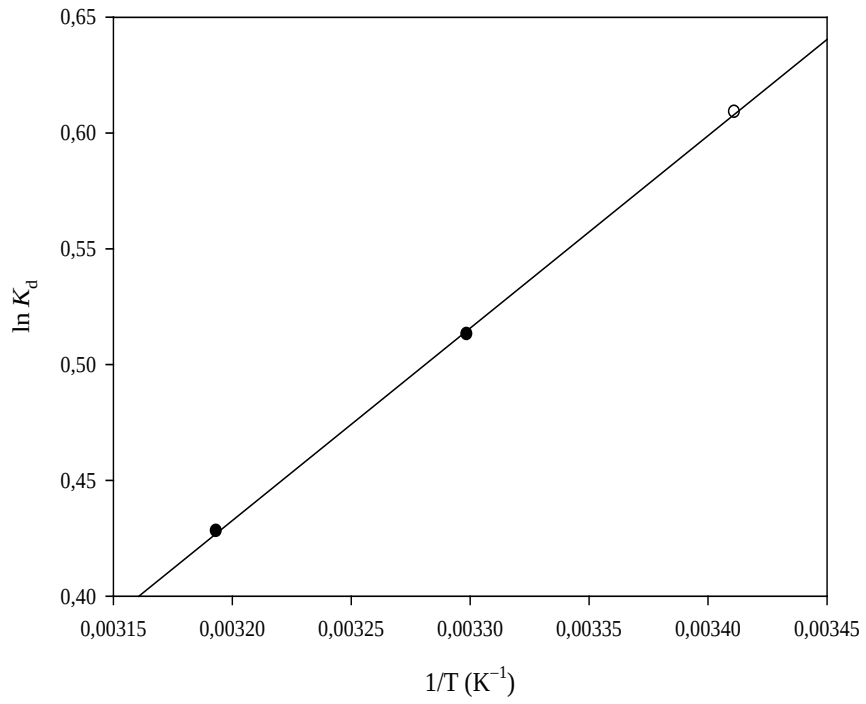
HDTMA-bentonit üzerine DBF'nin 20, 30 ve 40°C sıcaklıklardaki adsorpsiyonunun hesaplanan yalancı-ikinci-dereceden hız sabiti (k_2) değerleri (Çizelge 7.16) kullanılarak, Eşitlik 4.35'e göre $1/T$ 'ye karşı $\ln k_2$ grafiği (Şekil 7.41) çizilmiştir. Elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi (E_a) 3,60 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu değer HDTMA-bentonit üzerine DBF adsorpsiyonunun fiziksel olduğunun bir göstergesidir.

HDTMA-bentonit üzerine DBF adsorpsiyonu için denge sabitini (K_d) hesaplamak amacıyla (Eşitlik 4.36), dengedeki çözeltinin birim hacmindeki adsorplanan madde miktarını (C_A) ve çözeltide kalan madde derişimini (C_C) belirlemek için Çizelge 7.16'da verilen q_2 değerleri kullanılmıştır. Hesaplanan K_d değerlerinden de Eşitlik 4.37'e göre serbest enerji değişimleri (ΔG) belirlenmiştir.

Eşitlik 4.38'e göre $1/T$ 'e karşı $\ln K_d$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun (Şekil 7.42) eğiminden standart entalpi değişimi (ΔH), ordinatı kesim noktasından ise standart entropi değişimi (ΔS) hesaplanmıştır. Elde edilen bütün termodinamik sonuçlar Çizelge 7.17'de verilmektedir.



Şekil 7.41. HDTMA-bentonit üzerine dibenzofuran adsorpsiyonuna ait Arrhenius grafiği



Şekil 7.42. HDTMA-bentonit üzerine dibenzofuran adsorpsiyonuna ait van't Hoff grafiği

Çizelge 7.17. HDTMA-bentonit üzerine dibenzofuran adsorpsiyonuna ait termodinamik sonuçlar

t (°C)	E_a (kJ mol ⁻¹)	K_d	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
20	3,60	1,84	-7,40	-1,49	-20,17
30		1,67		-1,29	
40		1,51		-1,08	

Çizelge 7.17’den görüldüğü gibi, ΔH değerinin negatif olması, HDTMA-bentonit üzerine DBF adsorpsiyonunun ekzotermik bir süreç olduğunu, 40 kJ mol⁻¹’den daha küçük bir değere sahip olması ise adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermektedir. Ayrıca adsorpsiyonun sıcaklık arttıkça azalması adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu, E_a değerinin 40 kJ mol⁻¹’den daha küçük olması da adsorpsiyonun fiziksel olduğunu desteklemektedir.

Bütün sıcaklıklar için hesaplanan ΔG değerlerinin negatif olması, HDTMA-bentonit üzerine DBF adsorpsiyonunun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. ΔG ’nin -20 kJ mol⁻¹’den daha küçük bir değere sahip olması ise adsorpsiyonun fiziksel olduğunu desteklemektedir. Sistemin düzensizliğinin bir ölçüsü olan ΔS değerinin negatif olması, adsorpsiyon sırasında katı-çözelti arayüzeyinde düzensizliğin azaldığını düşündürmektedir.

7.6. Karakterizasyon

7.6.1. XRD analizleri

Doğal bentonit üzerine Q, 8HQ ve BT adsorpsiyonundan sonra yapılan XRD analiz sonuçları Çizelge 3.18’de ve XRD spektrumları Ek-1’de verilmektedir. Her bir HAB’ın adsorpsiyonu sonrasında $d_{(001)}$ değerlerindeki artış, adsorpsiyonun tabakalar içinde de gerçekleştiğini göstermektedir.

Doğal bentonit üzerine Q, 8HQ ve BT adsorpsiyonundan sonra elde edilen $d_{(001)}$ değerleri doğal bentonit ile karşılaştırıldığında, sırasıyla 1,62 Å, 2,16 Å ve

4,52 Å kadar artış gözlenmektedir. Şekil 6.1’de verilen molekül boyutları göz önüne alındığında, bu moleküllerin bentonit tabakaları arasına yatay olarak yerleştiği düşünülebilir.

Çizelge 7.18. XRD analizlerinden elde edilen $d_{(001)}$ değerleri

	$d_{(001)} (\text{Å})$
Doğal bentonit	14,38
HDTMA-bentonit	18,70
Q + bentonit	16,00
8HQ + bentonit	16,54
BT + bentonit	18,90

7.6.2. BET analizleri

DBF’nin HDTMA-bentonit ve Q, 8HQ ve BT’nin doğal bentonit üzerine adsorpsiyonundan sonra alınan kil örneklerinin BET grafikleri Ek-2’de, belirlenen yüzey alanı değerleri ise Çizelge 7.19’da verilmektedir.

Çizelge 7.19. BET analiz sonuçlarından elde edilen yüzey alanları ve gözenek yarıçapları

	Yüzey alanı, S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Gözenek yarıçapı, r (Å)
Doğal bentonit	80,09	16,80
HDTMA-bentonit	15,29	45,72
Q + bentonit	36,40	46,09
8HQ + bentonit	54,72	36,74
BT + bentonit	60,40	40,80
DBF + HDTMA-bentonit	38,34	16,79

Çizelge 7.19 incelendiğinde, doğal bentonitin HDTMA ile modifikasyonu sonucu yüzey alanının azaldığı görülmektedir. Bu azalma Bölüm 7.1.4’de açıklandığı gibi, HDTMA katyonunun bentonitin tabakaları arasına girmesiyle partiküller arası gözeneklerin etrafının sarılarak tabakalar arası boşlukların tıkanmasına bağlanmıştır. Doğal bentonit üzerine Q, 8HQ ve BT adsorpsiyonundan sonra da benzer nedenlerle bentonitin yüzey alanının azaldığı görülmektedir. Q, 8HQ ve BT, HDTMA kadar büyük moleküller olmadığı için, bu azalma, HDTMA-bentonitte olduğu kadar fazla olmamıştır. HDTMA-bentonit üzerine DBF’nin adsorpsiyonundan sonra yüzey alanının $15.29 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ’dan $38,34 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ’a arttığı görülmektedir.

BET yüzey analizinde BJH yöntemine göre hesaplanan ortalama gözenek yarıçaplarının modifikasyondan sonra ve doğal bentonit üzerine Q, 8HQ ve BT adsorpsiyondan sonra arttığı görülmektedir. Bu da organik moleküllerin bentonit gözeneklerini işgal etmesiyle gözeneklerin genişlediğini göstermektedir.

7.6.3. FT-IR analizleri

Doğal bentonit üzerine Q, 8HQ ve BT adsorpsiyonunu ve HDTMA-bentonit üzerine DBF adsorpsiyonunu desteklemek için FT-IR analizleri gerçekleştirilmiş, elde edilen FT-IR spektrumlar (Ek-3) birbirleri ile karşılaştırılarak yorumlanmıştır.

Q’nun FT-IR spektrumunda (Şekil E3.4), 3057 ve 3037 cm^{-1} ’deki pikler aromatik C–H gerilmesi, 1596 , 1570 ve 1501 cm^{-1} ’deki pikler aromatik halka gerilmesi, 1372 ve 1315 cm^{-1} ’deki pikler C=N halka gerilmesi, 805 ve 786 cm^{-1} ’deki pikler ise halka bağlanma titreşimleri ile ilgilidir. Q adsorpsiyonundan sonraki doğal bentonitin FT-IR spektrumu (Şekil E3.5), doğal bentonitin FT-IR spektrumu (Şekil E3.1), ile karşılaştırıldığında 1571 cm^{-1} ’de aromatik C=C iskelet gerilmesi ile ilgili zayıf bir pik gözlenmektedir. Q’e ait diğer pikler bentonitin pikleri ile çakışmıştır.

8HQ’nun FT-IR spektrumunda (Şekil E3.6), 3048 cm^{-1} ’de aromatik C–H gerilmesi, 1577 ve 1503 cm^{-1} ’de aromatik halka gerilmesi, 1379 ve 1280 cm^{-1} ’de C–N halka gerilmesi ve 813 cm^{-1} ’de halka bağlanma titreşimlerine ilişkin pikler

gözlenmektedir. 8HQ adsorpsiyonundan sonraki doğal bentonitin FT-IR spektrumu (Şekil E3.7), doğal bentonitin FT-IR spektrumu ile karşılaştırıldığında, doğal bentonitte gözlenmeyen 1566 ve 1407 cm^{-1} 'deki pikler 8HQ'a ait olup C=C düzlem içi gerilme titreşimi ile ilgilidir. 8HQ'a ait diğer pikler bentonitin pikleri ile çakışmıştır. Ayrıca 3627 ve 3435 cm^{-1} 'deki su molekülleri ile ilgili piklerin şiddeti de azalmaktadır. Bu durumda doğal bentonit üzerine 8HQ adsorpsiyonunun gerçekleştiği FT-IR spektrumları ile desteklenmektedir.

BT'nin FT-IR spektrumunda (Şekil E3.8), 3056 cm^{-1} 'deki pik aromatik C-H gerilmesi, 1584 ve 1455 cm^{-1} 'deki pikler aromatik halka gerilmesi, 1089 ve 1046 cm^{-1} 'deki pikler C=S bağlanmasına ilişkin C-S gerilmesi ve 559 cm^{-1} 'deki pik ise aromatik C-S gerilmesi ile ilgilidir. BT adsorpsiyonundan sonraki doğal bentonitin FT-IR spektrumu (Şekil E3.9), incelendiğinde, doğal bentonitten farklı olarak 1488 ve 1476 cm^{-1} 'de aromatik C=C iskelet gerilmesi görülmekte, C-S gerilme pikleri bentonitin pikleri ile çakışmaktadır.

DBF'nin FT-IR spektrumu (Şekil E3.10), incelendiğinde, 3046 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilmesi, 1444 cm^{-1} 'de aromatik halka gerilmesi, 1321 ve 1240 cm^{-1} 'de C-O-C asimetric ve simetric gerilmesi, 1196 cm^{-1} 'de C-C-C aromatik halka gerilmesi, 847 cm^{-1} 'de C-H düzlem dışı deformasyon titreşimleri görülmektedir. DBF adsorpsiyonundan sonraki HDTMA-bentonitin FT-IR spektrumunda (Şekil E3.11), DBF'ye ait pikler HDTMA-bentonitinkiler ile çakışmakla birlikte 1445 cm^{-1} 'de aromatik halka gerilmesine ait zayıf bir pik elde edilmiştir. Ayrıca 3624 cm^{-1} 'de SiO yüzeyine zayıf olarak bağlı su moleküllerine, 3430 cm^{-1} 'de adsorplanan su moleküllerine, 2918 , 2849 , 1473 ve 1408 cm^{-1} 'de CH_3 ve CH_2 gruplarına ilişkin bantların şiddetlerinin azaldığı görülmektedir.

7.6.4. TG analizleri

Q, 8HQ ve BT'nin doğal bentonit üzerine, DBF'nin HDTMA-bentonit üzerine adsorpsiyonuna ait termogravimetrik (TG) analiz sonuçları Ek-4'te verilmektedir.

Q için verilen TG ve dTG eğrileri (Şekil E4-2b) incelendiğinde, saf Q'nun 200-250°C sıcaklık aralığında bozunduğu görülmektedir. Doğal bentonit üzerine Q adsorpsiyonundan sonraki termogramda (Şekil E4-2c), doğal bentonite (Şekil E4-2a) ait 100-200°C (%0,985) sıcaklık aralığında adsorplanmış suyun uzaklaşmasından ve 600-800°C (%2,018) sıcaklık aralığında yapıdaki hidroksil gruplarının uzaklaşmasından kaynaklanan kütle kayıplarının yanı sıra 200-250°C (%0,879) sıcaklık aralığında kilin dış yüzeyinde adsorplanan Q moleküllerinin, 350-450°C (%5,110) sıcaklık aralığında ise tabakalar arasında farklı düzenlemelerle bağlanan Q moleküllerinin bozunmasıyla ilgili kütle kayıpları görülmektedir. Buna göre Q'nun doğal bentonit üzerine adsorpsiyonunun kilin dış yüzeyinde ve tabakalar arasında gerçekleştiği düşünülmektedir.

8HQ'nun doğal bentonit üzerine adsorpsiyonundan sonra alınan termogramda (Şekil E4-3c), 100-200°C (%3,601) ve 600-800°C (%2,133) sıcaklık aralığında doğal bentonite ait karakteristik piklerin yanı sıra 250-300°C (%1,095) civarında 8HQ'nun bozunmasıyla ilgili karakteristik pik gözlenmektedir. Doğal bentonite göre 8HQ miktarı daha az olduğu için 8HQ'e ait pikin şiddeti düşüktür. Bu durum doğal bentonit üzerine 8HQ adsorpsiyonunun gerçekleştiğini desteklemektedir.

Benzer şekilde BT'nin doğal bentonit üzerine adsorpsiyonundan sonraki termogramda (Şekil E4-4c) doğal bentonite ait dTG piklerinin yanı sıra BT'nin farklı düzende bağlanmasından kaynaklanan kütle kayıplarına bağlı dTG pikleri gözlenmiştir. 150-200°C (%3,182) sıcaklık aralığındaki zayıf şiddetteki pik kilin dış yüzeyine adsorplanan BT moleküllerinin, 280-400°C (%6,873) sıcaklık aralığındaki şiddetli pikler ise tabakalar arasında bağlanan BT moleküllerinin bozunmasıyla ilgilidir. Buna göre BT'nin büyük oranda tabakalar arasına adsorplandığı düşünülmektedir. Doğal bentonite ait piklerdeki kaymalar yine BT moleküllerinin yapıya girmesinden kaynaklanmaktadır.

DBF'nin HDTMA-bentonit üzerine adsorpsiyonundan sonra alınan termogram (Şekil E4-5c) incelendiğinde, HDTMA-bentonite (Şekil E4-1c) ait 100-200°C (%3,174), 250-300°C (%15,256), 400-450°C (%8,807) ve 700-800°C (%2,739) sıcaklık aralıklarında gözlenen kütle kayıplarının yanı sıra, adsorplanan DBF moleküllerinin yapıdan uzaklaşmasından kaynaklanan kütle kayıpları da

görülmektedir. 250-300°C civarındandaki pikler DBF'nin ve HDTMA'nın yapıdan uzaklaşmasıyla ilgilidir. DBF adsorpsiyonunda adsorban miktarı düşük ve adsorpsiyon miktarı çok yüksek olduğu için DBF'ye ilişkin dTG piki şiddetlidir, ancak DBF'nin kil tabakaları arasına girmesiyle DBF'nin bozunmasına ait 200°C'de görülen kütle kaybı gözlenmiş ve bu pik HDTMA'nın dTG piki ile çakışmıştır.

7.7. Sonuç

Çevre kirliliğine neden olan ve toksik etkileri bilinen dört farklı heterohalkalı aromatik bileşiğin sulu ortamdan adsorpsiyon yöntemiyle giderimi incelenmiştir. Adsorban olarak doğal bentonit, doğal sepiyolit ve bu killerin farklı yüzey aktif maddelerle modifikasyonu sonucu elde edilen organo-killer kullanılarak her bir bileşiğin giderimi için uygun adsorbanlar belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- A)** Kinolin (Q), 8-hidroksikinolin (8HQ) ve benzotiyofen (BT) için doğal bentonit, dibenzofuran (DBF) için ise HDTMA-bentonitin en uygun adsorban olduğu sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte BT adsorpsiyonu için nötral pH değerlerinde HDTMA-bentonit, DTMA-bentonit ve ODTMA-bentonit ile elde edilen adsorpsiyon miktarlarının yüksek olduğu, dolayısıyla atıksulardan BT'nin giderimi için pH değiştirilmeden bu organo-killerin de kullanılabileceği görülmüştür.
- B)** Adsorpsiyon süreçlerinde kullanılan adsorbanlar arasında en yüksek adsorpsiyonun elde edildiği doğal bentonit ve HDTMA-bentonit için karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.
 - ❖ Doğal bentonitin kimyasal bileşimi SEM-bağılantılı enerji ayırmalı X-ışınları spektrometresi kullanılarak belirlenmiş ve bentonitteki ana bileşenin silika (SiO_2) ve alümina (Al_2O_3) olduğu bulunmuştur. Doğal bentonitin minerolojik bileşiminin çoğunluğunun montmorillonit olduğu XRD sonuçlarından anlaşılmıştır. Ayrıca XRD sonuçlarından hesaplanan tabakalar arası uzaklık ($d_{(001)}$) değerlerine göre tabakalar arasına modifikasyon sonucu HDTMA'nın girmesiyle, tabakalar arası uzaklığın

4,32 Å kadar genişlediği (basal space) bulunmuştur. Bu sonuç ile HDTMA katyonunun boyutları karşılaştırılarak HDTMA moleküllerinin bentonit tabakaları arasına düzensiz bir şekilde, yatay ve tek tabakalı olarak yerleştiği kanısına varılmıştır.

- ❖ Elementel analiz verilerinden HDTMA-bentonit için hesaplanan C/N oranının teorik değerle uyumlu olduğu görülmüş, doğal bentonitin HDTMA bromür ile modifikasyon yüzdesi ise %29,14 gibi oldukça yüksek bir sayısal değer olarak belirlenmiştir.
- ❖ Doğal bentonitin yüzey alanının modifikasyon sonucunda azaldığı gözlenmiş; bu azalmanın, HDTMA katyonunun bentonitin tabakaları arasına girmesiyle partiküller arası gözeneklerin etrafının sarılması ve tabakalar arası boşlukların tıkanarak N₂ moleküllerinin akışını engellenmesinden kaynaklandığı düşünülmüştür.
- ❖ HDTMA-bentonitin FT-IR spektrumu doğal bentonitin FT-IR spektrumu ile karşılaştırıldığında bentonite ait piklerin yanı sıra, HDTMA'ya ait karakteristik piklerin gözlenmesi ve HDTMA'nın yapıya girmesiyle doğal bentonitte de gözlenen adsorplanan su moleküllerindeki –OH grubunun deformasyonu ile ilgili bandların şiddetinin azalması da modifikasyonun gerçekleştiğini desteklemiştir.
- ❖ TG analizlerinden elde edilen kütle kayıpları dikkate alındığında, HDTMA'nın kil tabakaları arasına girmesiyle doğal bentonitte bulunan bir miktar fiziksel suyun yapıdan uzaklaştığı görülmüştür. Ayrıca HDTMA-bentonitin termogramında gözlenen 250°C ve 420°C civarındaki HDTMA bromüre ait kütle kayıpları incelendiğinde, HDTMA'nın %22,64'ünün dış yüzeyde ve %11,49'nun tabakalar arasında bağlanmak üzere modifikasyonun %34,13 oranında olduğu bulunmuştur. Elde edilen bu sonuç, elementel analiz sonuçlarından elde edilen modifikasyon yüzdesi ile de uyumludur.
- ❖ pH'a bağlı zeta potansiyeli değişimleri incelendiğinde, doğal bentonit ve HDTMA-bentonit için bir izoelektronik nokta (pH_{ien}) gözlenmemiş ve doğal bentonit için tüm pH değerlerinde negatif olan yüzey yükünün, HDTMA ile modifikasyonundan sonra pozitif dönüştüğü görülmüştür.

- C)** Doğal bentonit üzerine Q, 8HQ ve BT ve HDTMA-bentonit üzerine DBF adsorpsiyonu; pH, süre ve sıcaklığa bağlı olarak incelenmiş, deneysel veriler kullanılarak adsorpsiyonun kinetik, izoterm ve termodinamik parametreleri çıkartılmıştır. Adsorpsiyon kinetiğini ve adsorpsiyon dengesini belirlemek amacıyla deneysel verilere Lagergren-birinci-derece, yalancı-ikinci-derece ve partikül içi difüzyon modelleri ile Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmıştır.
- D)** Doğal bentonit üzerine Q, 8HQ ve BT adsorpsiyonunda adsorpsiyonun maksimum olduğu pH değerleri; Q, 8HQ ve BT için sırasıyla 3,5; 2,5 1,8 olarak belirlenmiştir. Bu pH değerlerinde pozitif yüklü QH^+ , $8HQH^+$ ve BTH^+ moleküllerinin, negatif yüklü bentonit yüzeyi ile etkileşiminin fazla olduğu kanısına varılmıştır. Ayrıca doğal bentonitin bu pH değerlerindeki zeta potansiyeli değerleri ve yüzeydeki negatif yük yoğunluğu adsorpsiyondan sonra azalmıştır.
- E)** Doğal bentonit üzerine; Q, 8HQ ve BT adsorplanan miktarlarının, sıcaklıkla azaldığını ve adsorpsiyonun çalışılan bütün sıcaklıklar için yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele uymakla birlikte, denge sürelerine kadar olan süreçte partikül içi difüzyonun da etkili olabileceği düşünülmüştür.
- ❖ Doğal bentonit üzerine; Q ve BT adsorpsiyonunun Freundlich, 8HQ adsorpsiyonunun ise Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu görülmüştür.
 - ❖ Deneysel verilere göre hesaplanan kinetik ve termodinamik parametreler doğal bentonit üzerine Q, 8HQ ve BT adsorpsiyonunun fiziksel, kendiliğinden ve ekzotermik olduğunu göstermiştir.
 - ❖ Desorpsiyon çalışmalarına göre doğal bentonitin, Q adsorpsiyonu için üç döngüye kadar, 8HQ adsorpsiyonu için sekiz döngüye kadar tekrar tekrar kullanılabilir olduğu, BT adsorpsiyonu için ise tekrar kullanılabilir bir adsorban olmadığı sonucuna varılmıştır.
- F)** HDTMA-bentonit üzerine DBF'nin adsorplanan miktarının doğal bentonite göre yaklaşık 20 kat daha fazla olduğu görülmüştür. HDTMA-bentonit üzerine DBF adsorpsiyonu için en uygun pH'ın 3,5 civarında olduğu bulunmuş, bu pH değerinde $HDTMA^+$ katyonunun bentonite bağlanmasıyla

hidrofobik özellik kazanan adsorban yüzeyiyle, polaritesi düşük olan DBF molekülleri arasındaki dipol-dipol etkileşimlerinin etkili olduğu kanısına varılmıştır.

- ❖ HDTMA-bentonit üzerine DBF adsorpsiyonu sıcaklık artışıyla azalmıştır. Çalışılan bütün sıcaklıklar için adsorpsiyonun 75 dk içerisinde dengeye ulaştığı ve yalancı-ikinci-dereceden kinetik modele uymakla birlikte, elde edilen sonuçlara göre 75 dk'ya kadar olan süreçte partikül içi difüzyonun da etkili olabileceği düşünülmüştür.
- ❖ Kinetik ve termodinamik sonuçlar, HDTMA-bentonit üzerine DBF adsorpsiyonunun fiziksel, kendiliğinden ve ekzotermik bir süreç olduğunu göstermiştir. Deneysel çalışmalarda karşılaşılan çözünürlük problemleri ve az miktarlarda kullanılan adsorban nedeniyle DBF adsorpsiyonu için izoterm ve desorpsiyon çalışmaları yapılamamıştır.

G) Adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması amacıyla adsorpsiyondan önceki ve sonraki kil örnekleri XRD, BET, FT-IR ve TG analiz yöntemleri kullanılarak analiz edilmiştir.

- ❖ Doğal bentonit üzerine Q, 8HQ ve BT adsorpsiyonundan sonra elde edilen $d_{(001)}$ değerlerindeki artış ve heterohalkalı aromatik bileşiklerin molekül boyutları gözönüne alındığında, bu moleküllerin bentonit tabakaları arasına yatay olarak yerleşebileceği kanısına varılmıştır.
- ❖ Doğal bentonit üzerine Q, 8HQ ve BT adsorpsiyonundan sonra partiküller arası gözeneklerin bu moleküller tarafından sarılmasıyla adsorbanın BET yüzey alanlarında düşüş gözlenmiştir. Bu bulgunun tersine HDTMA-bentonit üzerine DBF adsorpsiyonundan sonra ise HDTMA-bentonitin yüzey alanı artmıştır.
- ❖ Doğal bentonitin Q, 8HQ ve BT adsorpsiyonundan önceki ve sonraki FTIR spektrumları karşılaştırıldığında; adsorpsiyondan sonraki spektrumlarda Q, 8HQ ve BT molekülleriyle ilgili piklerin varlığı adsorpsiyonu desteklemektedir.
- ❖ Benzer şekilde HDTMA-bentonitin DBF adsorpsiyonundan sonraki FTIR spektrumunda da DBF'ye ait karakteristik pikler gözlenmiştir.

H) Kullanılan heterohalkalı aromatik bileşiklerin saf halleri ile doğal bentonit üzerine Q, 8HQ ve BT ve HDTMA-bentonit üzerine DBF adsorpsiyonundan önceki ve sonraki TG analizlerinden elde edilen kütle kayıpları karşılaştırıldığında adsorpsiyonun hem yüzeyde hem de tabakalar arasında gerçekleştiği düşünülmüştür.

Sonuç olarak; çevre kirliliğine neden olan, insanlar, hayvanlar ve suda yaşayan organizmalar için toksik ve kanserojen etkiye sahip olan bazı heterohalkalı aromatik bileşiklerin sulu çözeltilerden gideriminde kolay bulunabilir ve tekrar kullanılabilir olması ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi gibi avantajları nedeniyle adsorpsiyonun etkili bir yöntem olduğu, ayrıca deneylerde kullanılan doğal bentonit ve organo-bentonitin her ikisinin de adsorpsiyon işlemlerinde kullanılabileceği kanısına varılmıştır.

KAYNAKLAR

- AAPCO (Association of American Pesticide Control Officials) (1966), "Pesticide Chemicals Official Compendium", 602.
- Adamis, Z. ve Williams, R.B. (2005), *Bentonite, kaolin, and selected clay minerals*, Geneva: World Health Organization, Cenevre, İsviçre.
- Ahmad, A.A., Hameed, B.H. ve Aziz, N. (2007), "Adsorption of direct dye on palm ash: Kinetic and equilibrium modeling", *J. Hazard. Mater.*, **141**, 70-76.
- Ahmaruzzaman, M. ve Sharma, D.K. (2005), "Adsorption of phenols from wastewater" *J. Colloid Interf. Sci.*, **287**, 14-24.
- Aksu, Z. ve İsoğlu, İ.A. (2006), "Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol turquoise blue-G reactive dye from aqueous solution", *J. Hazard. Mater.*, **137**, 418-430.
- Aksu, Z., Tatlı, A.İ. ve Tunç, Ö. (2008), "A comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters", *Chem. Eng. J.*, **142**, 23-39.
- Albayrak, F. (1990), *Killerde ağır metal adsorpsiyonlarının incelenmesi ve çözeltiden adsorpsiyon yöntemiyle yüzey alanı belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Albert, A. ve Phillips, J.N. (1956), "Ionization constants of heterocyclic substances. Part II. Hydroxy-derivatives of nitrogenous six-membered ring compounds", *J. Chem. Soc.*, **264**, 1294-304.
- Allen, T. (1997), *Particle size measurement: Surface area and pore size determination*, 5th Edition, Chapman&Hall, Londra, İngiltere.
- Aras, G. (2007), *Uranyumun aktifleştirilmiş kil tarafından adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ayar, A., Gürsal, S., Gürten, A.A. ve Gezici, O. (2008), "On the removal of some phenolic compounds from aqueous solutions by using a sporopollenin-based ligand-exchange fixed bed-Isotherm analysis", *Desalination*, **219**, 160-170.
- Azizian, S. (2004), "Kinetic models of sorption: a theoretical analysis", *J. Colloid Interf. Sci.*, **276**, 47-52.

- Badger, G.M. ve Moritz, A.G. (1958), "Intramolecular hydrogen bonding in 8-hydroxyquinolines", *J. Chem. Soc.*, 3437-3442.
- Bailey, S. W. (1980), "Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee on clay minerals", *American Mineralogist*, **65**, 1-7.
- Balcı, S., (1996), "Thermal decomposition of sepiolite and variations in pore structure without and with acid pre-treatment", *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **66**, 72-78.
- Bansal, R.K. (1999), *Heterocyclic chemistry*, New Age International Publishers, New Delhi, Hindistan.
- Benjelloun, M., Cool, P., Linssen, T. ve Vansant, E.F. (2001), "Acidic porous clay heterostructures: Study of their cation exchange capacity", *Micropor. Mesopor. Mat.*, **49**, 83-94.
- Bentouami, A. ve Ouali, M.S. (2006), "Cadmium removal from aqueous solutions by hydroxyl-8-quinoleine intercalated bentonite", *J. Colloid Interface Sci.*, **293**, 270-277.
- Bergaya, F. ve Lagaly, G. (2001), "Surface modification of clay minerals", *Appl. Clay Sci.*, **19**, 1-3.
- Bergaya F., Theng, B.K.G. ve Lagaly, G. (2006), *Handbook of clay sciences*, Elsevier, Oxford, İngiltere.
- Berkem, A.R. ve Baykut, S. (1980), *Fizikokimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Bhattacharyya, K.G. ve Sharma, A. (2004), "Azadirachta indica leaf powder as an effective biosorbent for dyes: a case study with aqueous Congo Red solutions" *J. Environ. Manage.*, **71**, 217-229.
- Bi, E., Schmidt T.C. ve Haderlein, S.B. (2006), "Sorption of heterocyclic organic compounds to reference soils: Column studies for process identification", *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 5962-5970.
- Bowden, J., Chang, K. ve Andrews, A. (1976), "Mutagenic activity of tryptophan metabolites produced by rat intestinal microflora", *J. Natl. Cancer Inst.*, **57**, 921-924.

- Broholm, M.M., Broholm, K. ve Arvin, E. (1999a), "Sorption of heterocyclic compounds from a complex mixture of coal-tar compounds on natural clayey till", *J. Contam. Hydrol.*, **39**, 201-226.
- Broholm, M.M., Broholm, K. ve Arvin, E. (1999b), "Diffusion of heterocyclic compounds from a complex mixture of coal-tar compounds in natural clayey till", *J. Contam. Hydrol.*, **39**, 227-247.
- Brunauer, S., Emmett, P.H. ve Teller, E. (1938), "Adsorption of gases in multimolecular layers", *J Am. Chem. Soc.*, **60**, 309-319.
- Burgos, W.D., Pisutpaisal, N., Mazzaresse, M.C. ve Chorover, J. (2002), "Adsorption of quinoline to kaolinite and montmorillonite", *Environ. Eng. Sci.*, **19**, 59-67.
- Carrado, K.A. (2000), "Synthetic organo- and polymer-clays: Preparation, characterization and materials applications", *Appl. Clay Sci.*, **17**, 1-23.
- Cebe, M. (1987), *Fizikokimya*, Cilt 1, Uludağ Üniversitesi Yayınları, Bursa.
- Celis, R., Real, M., Hermosin, M.C. ve Cornejo, J. (2006), "Desorption, persistence, and leaching of dibenzofuran in European soils", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **70**, 1310-1317.
- Cestari, A.R., Vieira, E.F.S., Matos, J.D.S. ve dos Anjos, D.S.C. (2005), "Determination of kinetic parameters of Cu(II) interaction with chemically modified thin chitosan membranes", *J. Colloid Interf. Sci.*, **285**, 288-295.
- Chattopadhyay, S. (1997), *A mechanistic study of sorption of ionic organic compounds on phyllosilicates*, Doktora Tezi, The Ohio State University, Ohio, A.B.D.
- Chattopadhyay, S. ve Traina S.J. (1999), "Spectroscopic study of sorption of nitrogen heterocyclic compounds on phyllosilicates", *Langmuir*, **15**, 1634-1639.
- Chattopadhyay, S. ve Traina S.J. (2000), "Sorptive characteristics of acridine-surfactant-phyllosilicate systems", *J. Colloid Interf. Sci.*, **225**, 307-306.
- Chien, S.H. ve Clayton, W.R. (1980), "Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **44**, 265-268.

- Chorover, J., Amistadi, M.K., Burgos, W.D. ve Hatcher, P.G. (1999), "Quinoline sorption on kaolinite-humic acid complexes", *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, **63**, 850-857.
- Dean, R.B. (1956), *Modern kolloidler, büyük moleküllerin ve küçük partiküllerin fizikokimyasına giriş*, Çeviren: Baysal, B., Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara.
- Del Hoyo, C., Rives, V. ve Vicente, M.A. (1993), "Interaction of N-methyl 8-hydroxy quinoline methyl sulphate with sepiolite", *Appl. Clay Sci.*, **8**, 37-51.
- Do, D.D. (1998), *Adsorption analysis: Equilibria and kinetics*, Düong Imperial College Press, Londra, İngiltere.
- Donald, M., Shiu, W.Y., Ma, K. ve Lee, S.C. (2006), *Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals*, CRC Press, Boca Raton, A.B.D.
- DPT (T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı) (2001), "Madencilik özel ihtisas komisyonu raporu: Endüstriyel hammaddeler alt komisyonu genel endüstri mineralleri IV", Bentonit-Barit-Diatomit-Aşındırıcılar Çalışma Grubu Raporu, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, DPT: 2621 - ÖİK: 632, Ankara.
- Dubinin, M.M. (1960), "The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surface", *Chem. Rev.*, **60**, 235-241.
- EMA (The European Agency for the Evaluation of Medicinal Products) (1998), "Committee for veterinary medicinal products, 8-hydroxyquinoline summary report", EMA/MRL/464/98-FINAL.
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1988), *Health effects assessment for dibenzofuran*, EPA/600/8-88/026, Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, Cincinnati, OH.
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) (2001), *Toxicological review of quinoline*, CAS No. 91-22-5), Washington, DC.

- Erdem, B., Özcan, A., Gök, Ö., Özcan, A.S. (2009), "Immobilization of 2,2 -dipyridyl onto bentonite and its adsorption behavior of copper(II) ions", *J. Hazard. Mater.*, **163**, 418-426.
- Febrianto, J., Kosasih, A.N., Sunarso, J., Ju, Y.H., Indraswati, N. ve Ismadji, S. (2009), "Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies", *J. Hazard. Mater.*, **162**, 616-645.
- Freundlich, H.M.F. (1906), "Über die adsorption in lösungen", *Z. Phys. Chem.*, **57**, 385-470.
- Galea, V. ve Popa, L. (1972), "Chronic toxicity of some oxyquinoline drugs", *Farmacia (Bucharest)*, **20**, 403-410.
- Gemeay, A.H. (2002), "Adsorption characteristics and the kinetics of the cation exchange of Rhodamine-6G with Na⁺-montmorillonite", *J. Colloid Interf. Sci.*, **251**, 235-241.
- Gilchrist, T.L. (1997a), *Heterocyclic chemistry*, 3rd Edition, Longman, İngiltere.
- Gilchrist, T.L. (1997b), *Heterocyclic chemistry*, Longman, İngiltere.
- Gök, Ö., Özcan, A., Erdem, B. ve Özcan, A. S. (2008), "Prediction of the kinetics, equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto 8-hydroxy quinoline immobilized bentonite" *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **317**, 174-185.
- Grim, R.E. (1968), *Clay mineralogy*, Mc Graw Hill Company, New York, A.B.D.
- Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A. ve Vermeulen, T. (1966), "Pore-and-solid-diffusion kinetics in fixed-bed absorption under constant-pattern conditions", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **5**, 212-223.
- Helmy, A.K., Bussetti, S.G. ve Ferreira, E.A. (1983), "Adsorption of quinoline from aqueous solutions by some clays and oxides", *Clays Clay Miner.*, **31**, 29-36.
- Ho, Y.S. (2006), "Review of second-order models for adsorption systems", *J. Hazard. Mater.*, **136**, 681-689.
- Ho, Y.S. ve McKay, G. (1999), "Pseudo-second order model for sorption processes", *Process Biochem.*, **34**, 451-465.

- Holzheu, S. ve Hoffmann, H., (2002), "Adsorption study of cationic dyes having a trimethylammonium anchor group on hectorite using electrooptic and spectroscopic methods", *J. Colloid Interf. Sci.*, **245**, 16-23.
- HSDB (Hazardous substances Data Bank, online database) (1993), National Toxicology Information Program, National Library of Medicine, U.S. Department of Health and Human Services, Bethesda, M.D.
- IARC (International Agency for Research Against Cancer) (1977), "8-Hydroxyquinoline. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk to man: Some miscellaneous pharmaceutical substances", **13**, 101-112.
- Igwe, J.C. ve Abia, A.A. (2007), "Adsorption kinetics and intraparticulate diffusivities for bioremediation of Co(II), Fe(II) and Cu(II) ions from waste water using modified and unmodified maize cob", *Intl. J. Phys. Sci.*, **2**, 119-127.
- İnel, O. ve Aşkın, A. (1996), "Adsorption of monovalent cationic dyes on some silicates", *Turk. J. Chem.*, **20**, 276-282.
- İşçi, S. (2007), *Kil/PVA ve organokil/PVA nanokompozitlerin sentezi ve karakterizasyonu*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Jaynes, W.F. ve Vance, G.F. (1999), "Sorption of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) compounds by hectorite clays exchanged with aromatic organic cations", *Clays Clay Miner.*, **47**, 358-365.
- Jeevanandam, P., Klabunde K.J. ve Tetzler, S.H. (2005), "Adsorption of thiophenes out of hydrocarbons using metal impregnated nanocrystalline aluminum oxide", *Micropor. Mesopor. Mat.*, **79**, 101-110.
- Jiang, M. ve Ng F.T.T. (2006), "Adsorption of benzothiophene on Y zeolites investigated by infrared spectroscopy and flow calorimetry", *Catal. Today*, **116**, 530-536.
- Johnson, A.W (1999), *Invitation to organic chemistry*, Jones & Bartlett Publishers, Kanada.
- Kato, T., Saeki, K., Kawazoe, Y. ve Hakura, A. (1999), "Effects of oligofluorine substitution on the mutagenicity of quinoline: a study with twelve fluoroquinoline derivatives", *Mutat. Res.-Gen. Tox. En.*, **439**, 149-157.

- Kayıkçı, N. (1989), *Eskişehir yöresi bentonitlerinin yağ ağartma kapasitelerinin belirlenmesi ve boyarmadde adsorpsiyonlarının incelenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Kim, I.K. ve Jung, O.J. (2002), “Sonochemical reaction mechanism of a polycyclic aromatic sulfur hydrocarbon in aqueous phase”, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **23**, 990-994.
- Komarova, E.Y., Ren, K. ve Neckers, D.C. (2002), “Driving force and kinetic studies of iodide ion uptake by triphenylpyrylium gallate microcapsules”, *Langmuir*, **18**, 7753-775.
- Kök, M.V. (2004), “Rheological and thermal analysis of bentonites for water base drilling fluids”, *Energ. Source.*, **26**, 145-151.
- Krauskopf, K.B. (1979), *Introduction to geochemistry*, McGraw-Hill Book Co., New York, A.B.D.
- Kropp, K.G. ve Fedorak, P.M. (1998), “A review of the occurrence, toxicity, and biodegradation of condensed thiophenes found in petroleum”, *Can. J. Microbiol.*, **44**, 605-622.
- Kumar, S. ve Sikka, H.C. (2000), “Mechanism of Carcinogenesis of Thia-PAHs”, *National Center For Environmental Research*, U.S. Environmental Protection Agency (EPA), R826192.
- Lagergren, S. (1898), “Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga svenska vetenskapsakademiens”, *Handlingar*, **24**, 1-39.
- Lagno, Z.Y. ve Sviridov, S.M. (1972), “Toxicity of benzothiophene and benzothiophene sulfone”, *Khim. Seraorg. Soedin. Soderzh. Neftakh. Nefteprod.*, **9**, 580-583.
- Laidler, K.J. ve Meiser, J.H. (1995), *Physical chemistry*, Houghton Mifflin Company, Boston, A.B.D.
- Larrubia, M.A., Gutiérrez-Alejandre, A., Ramírez, J. ve Busca, G. (2002), “A FT-IR study of the adsorption of indole, carbazole, benzothiophene, dibenzothiophene and 4,6-dibenzothiophene over solid adsorbents and catalysts”, *Appl. Catal. A-Gen.*, **224**, 167-178.

- LaVoie, E.J., Shigematsu, A., Adams, E.A. Rigotty, J. ve Hoffman, D. (1984), "Tumor-initiating activity of quinoline and methylated quinolines on the skin of SENCAR mice", *Cancer Lett.*, **22**, 269-273.
- Leyva-Ramos, R., Bernal-Jacome, L.A., Mendoza-Barron, J. ve Hernandez-Orta, M.M.G. (2009), "Kinetic modeling of pentachlorophenol adsorption onto granular activated carbon", *J. Taiwan Ins. Chem. Eng.*, **40**, 622-629.
- Li, X., Li, Z. ve Luo, L. (2008), "Adsorption kinetics of dibenzofuran in activated carbon packed bed", *Chinese J. Chem. Eng.*, **16**, 203-208.
- Li, Z. ve Jiang, W. (2009), "A thermogravimetric investigation of alkylammonium intercalation into rectorite" *Thermochim. Acta*, **483**, 58-65.
- López-Galindo, A. ve Viseras, C. (2004), "Pharmaceutical and cosmetic applications of clays", *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications*, (Ed: Wypych, F. ve Satyanarayana, G.), Elsevier Academic Pres, Oxford, İngiltere.
- Luckham, P.F. ve Rossi, S. (1999), "The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions", *Adv. Colloid Interface Sci.*, **82**, 43-92.
- Malayoğlu, U. ve Akar, A. (1995), "Killerin Sınıflandırmasında ve Kullanım Alanlarının Saptanmasında Aranan Kriterlerin İrdelenmesi", *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, Türkiye.
- Meier, L.P. ve Kahr, G. (1999), "Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper(II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine", *Clay. Clay Miner.*, **47**, 386-388.
- Mizukami, Y. (2004), "Frontier density pattern of dibenzofurans: A relation between structures and toxicity", *J. Mol. Struc.-Theochem*, **672**, 161-164.
- MSDS (Material Safety Data Sheet) (1997), *Dibenzofuran*, ACC 95339.
- Murray, H.H. ve Zhou, H. (2006), "Paligorskite and sepiolite (hormites)", *Industrial minerals & rocks: Commodities, markets, and uses*, 7th Edition, (Ed: Kogel, J.E., Trivedi, N.C., Barker, J.M. ve Krukowski, S.T.), Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Kolorado, A.B.D.
- Nagao, M., Yahagi, T., Seino, Y., Sugimura, T. ve Ito, N. (1977), "Mutagenicities of quinoline and its derivatives", *Mutat. Res.-Fund. Mol. M.*, **42**, 335-

341. Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P. ve Verstraete, V. (2003), "Removal of PCBs from wastewater using flying ash", *Chemosphere*, **53**, 655-665.
- Nordenberg, J., Novogrodsky, A., Beery, E., Patia, M., Wasserman L., ve Warshawsky, A. (1990), "Anti-proliferative effects and phenotypic alterations induced by 8-hydroxyquinoline in melanoma cell lines", *Eur. J. Cancer*, **26**, 905-907.
- Novack, L. ve Brodie, B.B. (1950), "Quinoline and its transformation products found in urine", *J. Biol. Chem.*, **187**, 787-792.
- NTP (National Toxicology Program) (1985), "Technical report on the toxicology and carcinogenesis studies of 8-hydroxyquinoline in F344/N rats and B6C3F1 mice", NTP TR 276, U.S. Department of Health and Human Services.
- Özcan, A.S. ve Özcan, A. (2004), "Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite", *J. Colloid Interf. Sci.*, **276**, 39-46.
- Özcan, A.S., Erdem, B. ve Özcan, A. (2004), "Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite", *J. Colloid Interface Sci.*, **280**, 44-54.
- Özcan, A.S., Erdem, B. ve Özcan, A. (2005), "Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite", *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **266**, 73-81.
- Padoley, K.V., Mudliar, S.N. ve Pandey, R.A. (2008), "Heterocyclic nitrogenous pollutants in the environment and their treatment options-An overview", *Bioresource Technol.*, **99**, 4029-4043.
- Pekin, B. (1986), *Fizikokimya II*, Çağlayan Kitabevi, İstanbul.
- Prasad, R.K. ve Srivastava, S.N. (2009), "Sorption of distillery spent wash onto fly ash: Kinetics, mechanism, process design and factorial design", *J. Hazard. Mater.*, **161**, 1313-1322.
- Pusino, A., Gelsomino, A., Fiori, M.G. ve Gessa, C. (2003), "Adsorption of two quinolinecarboxylic acid herbicides on homoionic montmorillonites", *Clay. Clay Miner.*, **51**, 143-149.

- Romo, A., Peñas, F.J. ve Isasi, J.R. (2004), "Sorption of dibenzofuran derivatives from aqueous solutions by β -cyclodextrin polymers: an isosteric heat approach", *J. Colloid Interf. Sci.*, **279**, 55-60.
- Sabah, E. ve Çelik, S. (1998), *Sepiyolit, oluşumu, özellikleri, kullanım alanları*, Afyon, Türkiye.
- Sabaté, J., Bayona, J.M. ve Solanas, A.M. (2001), "Photolysis of PAHs in aqueous phase by UV irradiation", *Chemosphere*, **44**, 119-124.
- Saeki, K., Kaodi, M., Kawazoe, Y. Futakuchi, M., Tiwawech, D. ve Shirai, T. (1997), "Modification of the carcinogenic potency of quinoline, a hepatocarcinogen, by fluorine atom substitution: Evaluation of carcinogenicity by a medium-term assay", *Biol. Pharm. Bull.*, **20**, 40-43.
- Sainsbury, M. (2002), *Heterocyclic chemistry*, Wiley, New York, A.B.D.
- Sanıgök, Ü., (1987), *Anorganik endüstriyel kimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Santo, M., Cattana, R. ve Silber, J.J. (2001), "Hydrogen bonding and dipolar interactions between quinolines and organic solvents. Nuclear magnetic resonance and ultraviolet-visible spectroscopic studies", *Spectrochim. Acta A*, **57**, 1541-1553.
- Sarıkaya, Y. (1993), *Fizikokimya*, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, Türkiye.
- Sarıkaya, Y., Önal, M., Baran, B. ve Alemdaroğlu, T. (2000), "The effect of thermal treatment on some of the physicochemical properties of a bentonite", *Clay. Clay Miner.*, **48**, 557-562.
- Saylam, A., Seferoglu, Z. ve Ertan, N. (2008), "Synthesis and spectroscopic properties of new hetarylazo 8-hydroxyquinolines from some heterocyclic amines", *Dyes Pigments*, **76**, 470-476.
- Seki, Y. (2002), *Adsorption of some herbicides onto organo-clays from aqueous solution*, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Doğal ve Uygulamalı Bilimler Yüksek Lisans Programı, İzmir.
- Seyhan, İ. (1972), *Kaolin, bentonit, kil ve tuğla-kiremit toprakları jeolojisi*, MTA Yayınları, Ankara.

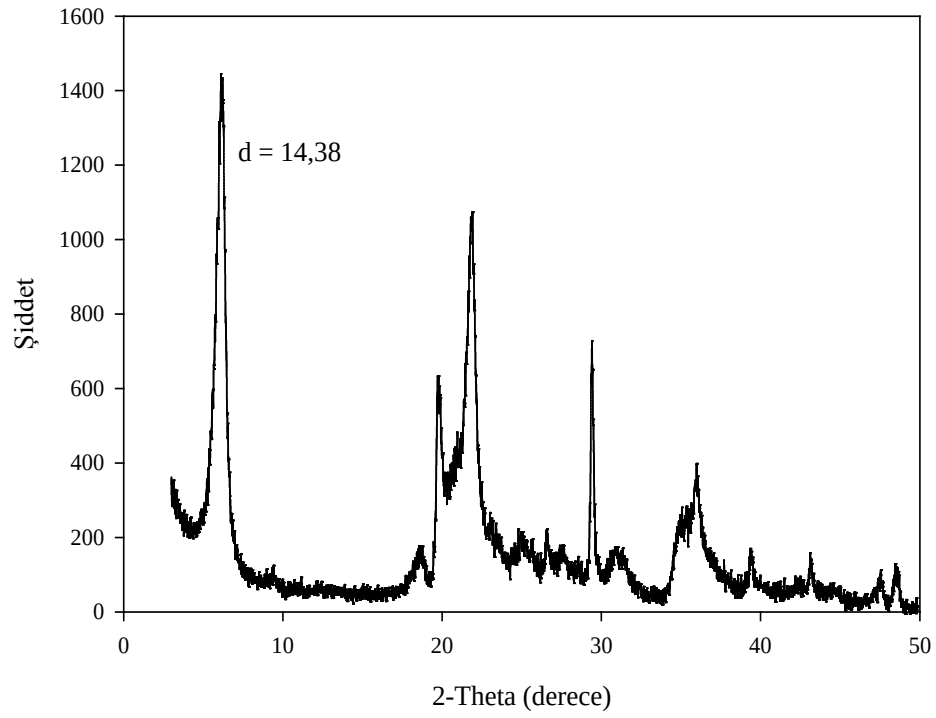
- Seymour, D.T., Verbeek, A.G., Hrudey, S.E. ve Fedorak, P.M. (1997), “Acute toxicity and aqueous solubility of some condensed thiophenes and their microbial metabolites”, *Environ. Toxicol. Chem.*, **16**, 658-665.
- Shchavlev, A.E., Pankratov, A.N. ve Shalabay, A.V. (2006), “DFT computational studies on rotation barriers, tautomerism, intramolecular hydrogen bond, and solvent effects in 8-hydroxyquinoline”, *Int. J. Quantum Chem.* **106**, 876-886.
- Shemer, H. ve Linden K. G. (2007), “Aqueous photodegradation and toxicity of the polycyclic aromatic hydrocarbons fluorene, dibenzofuran, and dibenzothiophene”, *Water Res.*, **41**, 853-861.
- Shen, Y.H. (2001), “Preparation of organobentonite using nonionic surfactants”, *Chemosphere*, **44**, 989-995.
- Shen, A.Y., Chen, C.P. ve Roffler, S., (1999), “A chelating agent possessing cytotoxicity and antimicrobial activity: 7-morpholinomethyl-8-hydroxyquinoline”, *Life Sciences*, **64**, 813-825.
- Shinohara, Y., Ogiso, T., Hananouchi, M., Nakanishi K., Yoshimura T. ve Ito, N. (1977), “Effect of various factors on the induction of liver tumors in animals by quinoline”, *Gann.*, **68**, 785-796.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Nieman T.A., (1998), *Ensrümantal analiz işlkeleri*, Çeviri Editörleri: Kılıç, E., Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H., Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Sotelo, J.L., Uguina, M.A ve Águeda, V.I. (2007), “Fixed bed adsorption of benzothiophene over zeolites with faujasite structure”, *Adsorption*, **13**, 331-339.
- Sudo, T., Shimoda, S., Yotsumoto, H. ve Aita, S. (1981), *Electron micrographs of clay minerals: Developments in Sedimentology*, Elsevier, Tokyo.
- Tang, D., Zheng, Z., Lin, K., Luan, J. ve Zhang, J. (2007), “Adsorption of p-nitrophenol from aqueous solutions onto activated carbon fiber”, *J. Hazard. Mater.*, **143**, 49-56.
- Taşer, M. (1998), *Kil minerallerinde adsorpsiyonun etkisinin kırınım yöntemleriyle incelenmesi*, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

- Taylor, R.K. (1985), "Cation exchange in clays and mudrocks by methylene blue", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **35A**, 195-207.
- Torun, N. (2007), *Erzurum yöresi kil numunelerinin karakterizasyonu ve iyon değişim özelliklerinin belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Traina, S.J. ve Onken, B.M. (1991), "Cosorption of aromatic N-heterocycles and pyrene by smectites in aqueous solutions" *J. Contam. Hydrol.*, **7**, 237-259.
- Tsai, W.T., Lai, C.W. ve Hsien, K.J. (2003), "Effect of particle size of activated clay on the adsorption of paraquat from aqueous solution", *J. Colloid Interf. Sci.*, **263**, 29-34.
- Urano, K. Ve Tachikawa, H. (1991), "Process Development for Removal and Recovery of Phosphorus from Wastewater by a New Adsorbent 2. Adsorption Rates and Breakthrough Curves", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1897-1899.
- Velde, B. (1992), *Introduction to clay minerals: Chemistry, origins, uses and environmental significance*, Chapman&Hall, Londra, İngiltere.
- Vico, L.I. ve Acebal, S.G. (2006), "Some aspects about the adsorption of quinoline on fibrous silicates and Patagonian saponite", *Appl. Clay Sci.*, **33**, 142-148.
- Vijayaraghavan, K., Padmesh, T.V.N., Palanivelu, K. ve Velan M. (2006), "Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models", *J. Hazard. Mater.*, **133**, 304-308.
- Vukanovic, J. ve Isaac, J.T. (1995), "Linomide inhibits angiogenesis, growth, metastasis, and macrophage infiltration within rat prostatic cancers", *Cancer Res.*, **55**, 1499-1504.
- Ware, G.W. (2001), *Reviews of environmental contamination and toxicology*, Cilt 173, Springer, New York, A.B.D.
- Weber, W.B., (1985), "Adsorption theory, concepts, and models", *Adsorption technology: A step-by-step approach to process evaluation and application*, (Ed: Slejko, F.L.), Marcel Dekker Inc., New York, A.B.D.

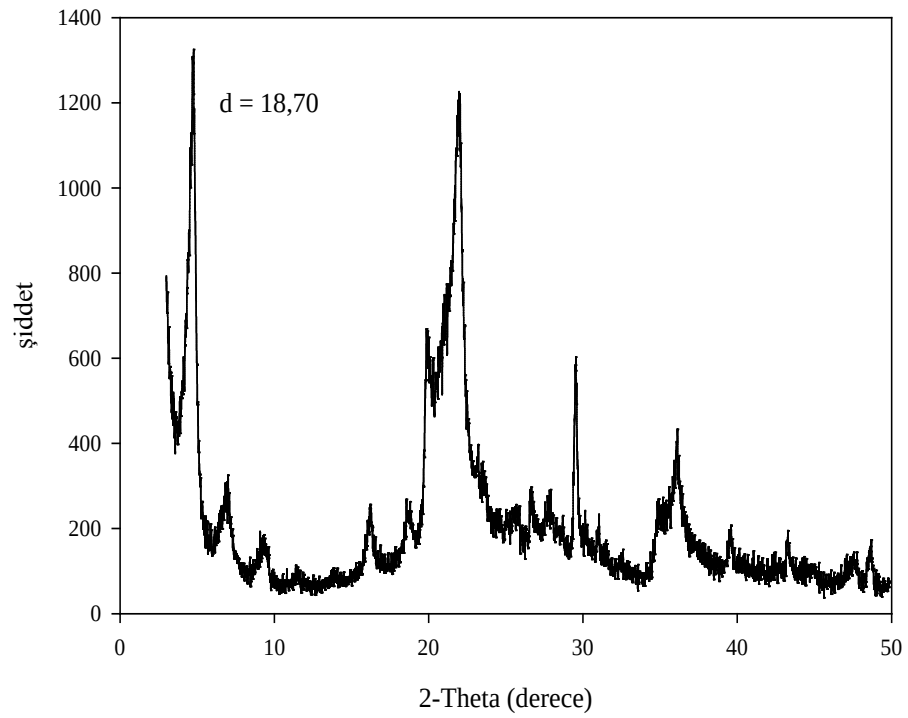
- Weber Jr. W.J. ve Morriss, J.C. (1963), “Kinetics of adsorption on carbon from solution”, *J. Sanitary Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, **89**, 31-60.
- Wittrup, K.D. (2007), *Course materials for chemical and biological reaction engineering*, Massachusetts Institute of Technology Building, Rice Üniversitesi, Texas, A.B.D.
- Worrall, W.E. (1986), *Clays and ceramic raw materials*, 2nd Edition, Elsevier Applied Science Publishers, Londra, İngiltere.
- Wu, J. C., Sung, H., Lin, Y. ve Lin, S. (2000), “Removal of tar base from coal tar aromatics employing solid acid adsorbents”, *Sep. Purif. Technol.*, **21**, 145-153.
- Xue, M., Chitrakar, R., Sakane, K., Hirotsu, T., Ooi, K., Yoshimura, Y., Feng, Q. ve Sumida, N. (2005), “Selective adsorption of thiophene and 1-benzothiophene on metal-ion-exchanged zeolites in organic medium”, *J. Colloid Interf. Sci.*, **285**, 487-492.
- Yalçın, M. (1997), *Çevresel kirlilik şartlarının bentonit kilinin şişme/büzülme özelliklerine etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S. (1997), *Enstrümantal analiz yöntemleri*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64, Ankara.
- Yu, Y., Zhuang, Y. ve Wang, Z. (2001), “Adsorption of water-soluble dye onto functionalized resin”, *J. Colloid Interf. Sci.*, **242**, 288-293.
- Yücel, Ü. (1992), *Zeolitlerde çözeltiden adsorpsiyon*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Zachara, J.M., Ainsworth, C.C. ve Smith, S.C. (1990), “The sorption of N-heterocyclic compounds on reference and subsurface smectite clay isolates”, *J. Contam. Hydrol.*, **6**, 281-305.
- Zachara, J.M., Ainsworth, C.C., Cowan, C.E. ve Thomas, B.L. (1987), “Sorption of binary mixtures of aromatic nitrogen heterocyclic compounds on subsurface materials”, *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 397-402.

- Zhihuan, Z., Fengpeng, H., Qingwei, B. ve Song, L. (2008), "Vertical distribution and environmental significance of sulfur and oxygen heterocyclic aromatic hydrocarbons in soil samples collected from Beijing, China", *Environ. Pollut.*, **153**, 457-467.
- Zhu, J., He, H., Guo, J., Yang, D. ve Xie, X. (2003), "Arrangement models of alkylammonium cations in the interlayer of HDTMA⁺ pillared montmorillonites", *Chinese Sci. Bull.*, **48**, 368-372.
- Zhu, S., Bell, P.R.F. ve Greenfield, P.F. (2000), "Quinoline adsorption onto combusted Rundle spent shale in dilute aqueous solution at the natural pH 8", *Water Res.*, **29**, 1393-1400.

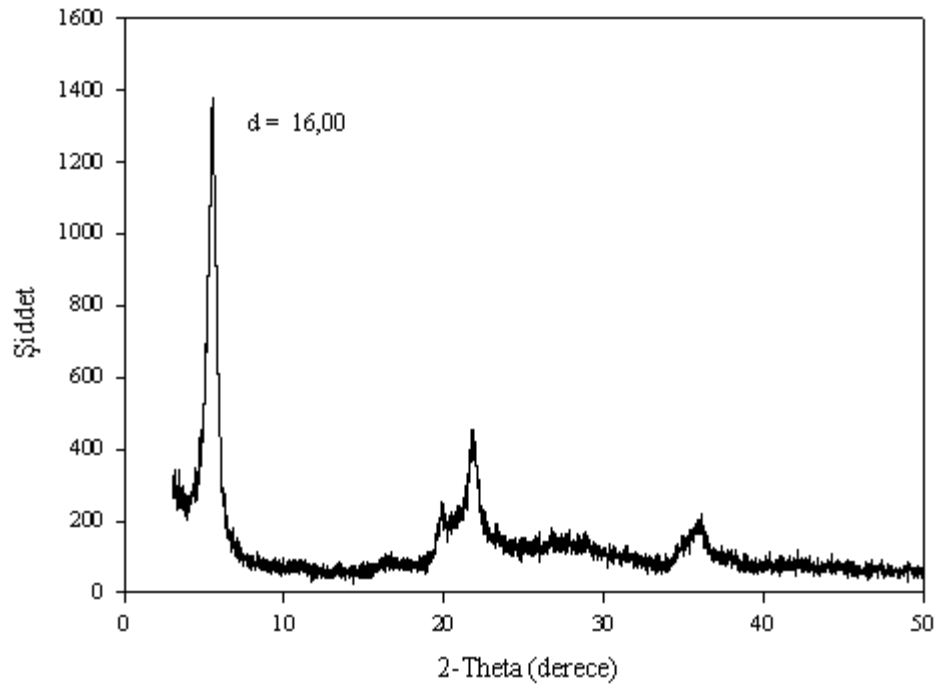
Ek-1
XRD Spektrumları



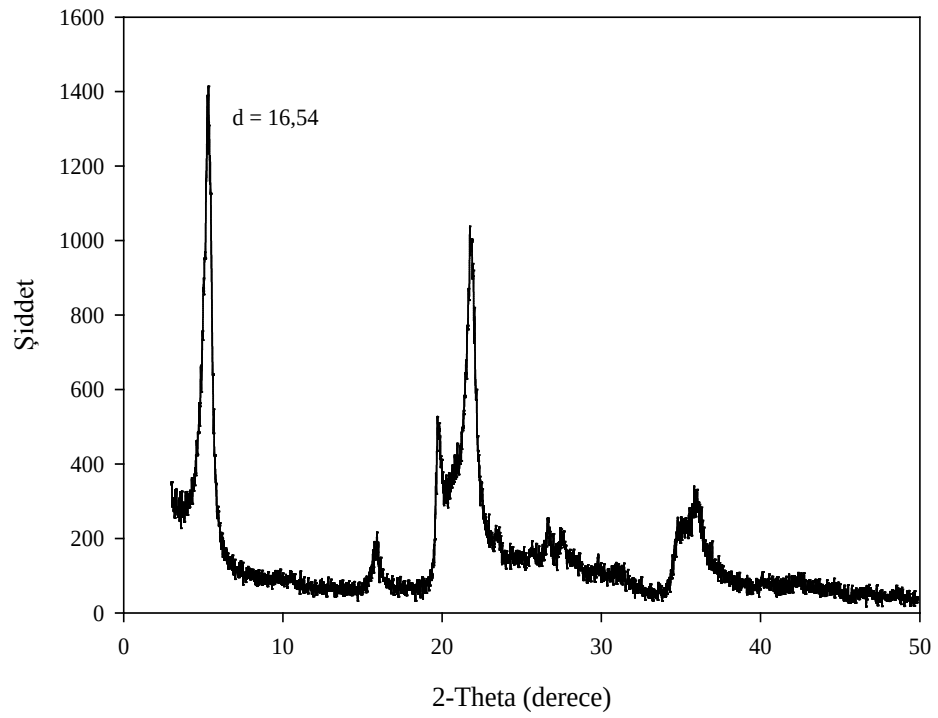
Şekil E1.1. Doğal bentonitin XRD spektrumu



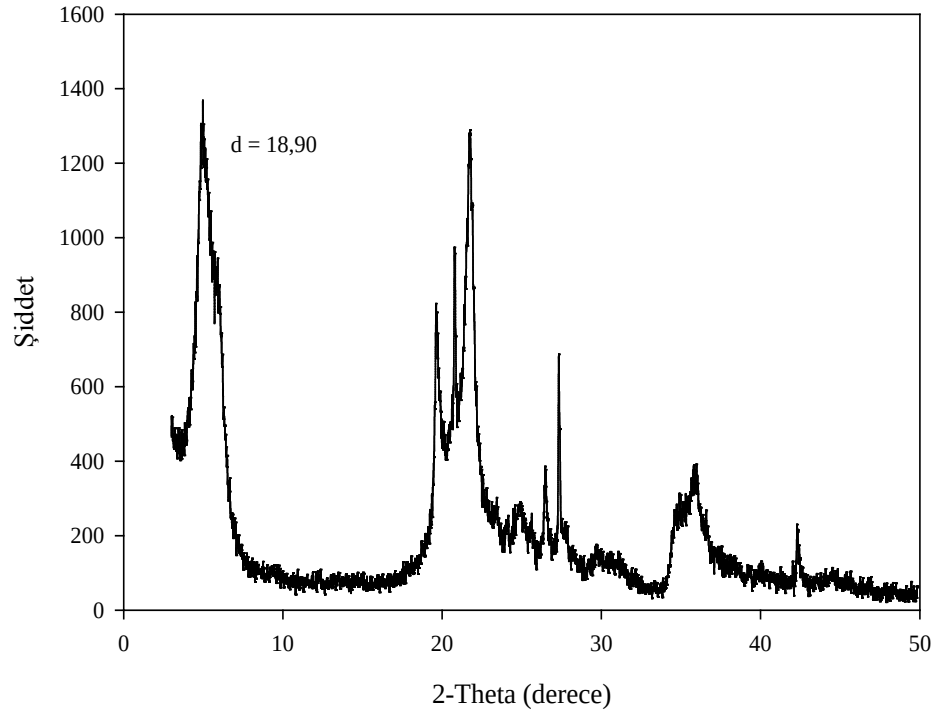
Şekil E1.2. HDTMA-bentonitin XRD spektrumu



Şekil E1.3. Kinolin adsorpsiyonundan sonra doğal bentonitin XRD spektrumu

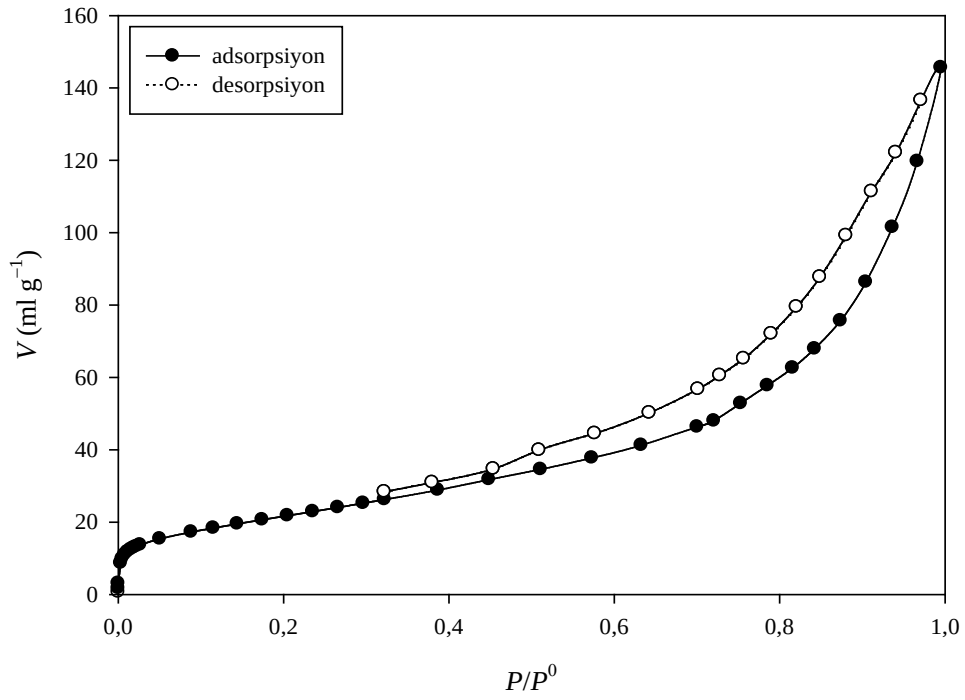


Şekil E1.4. 8-Hidroksikinolin adsorpsiyonundan sonra doğal bentonitin XRD spektrumu

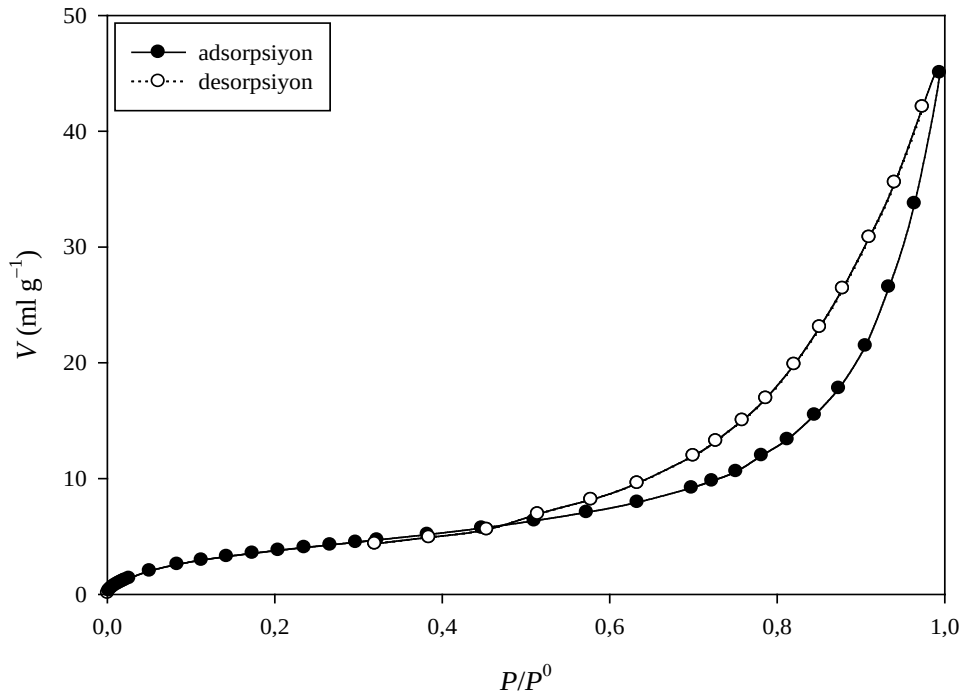


Şekil E1.5. Benzotiyofen adsorpsiyonundan sonra doğal bentonitin XRD spektrumu

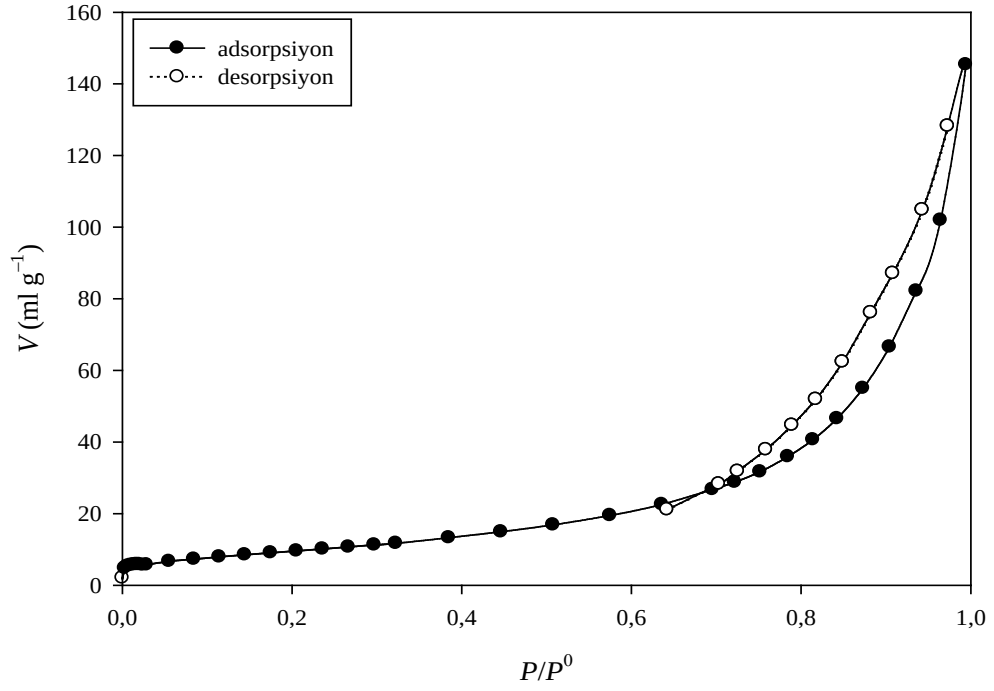
Ek-2
BET Grafikleri



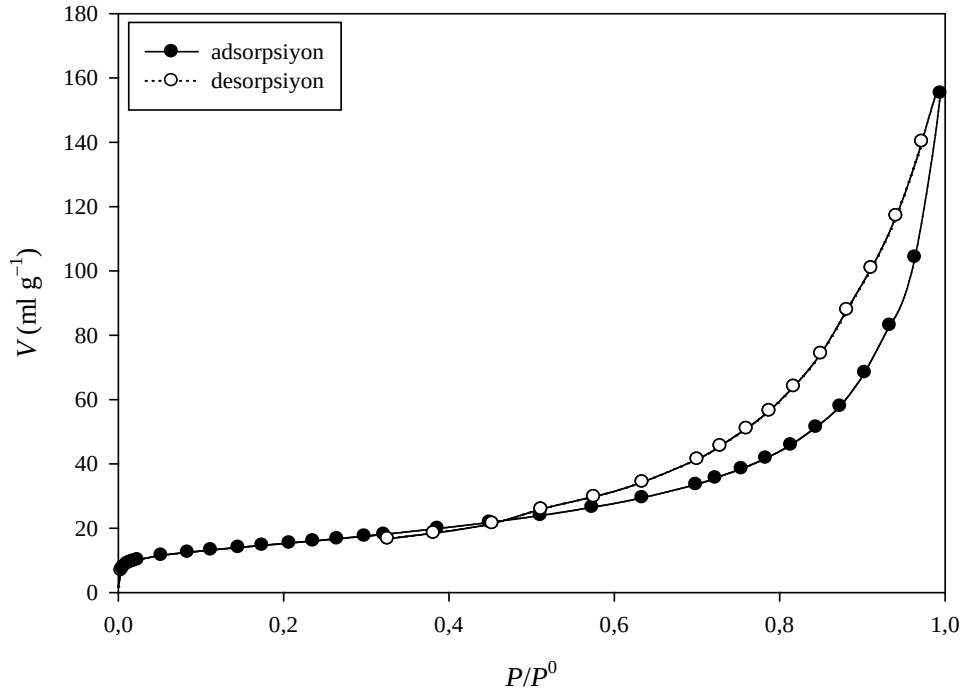
Şekil E2.1. Doğal bentonit için azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



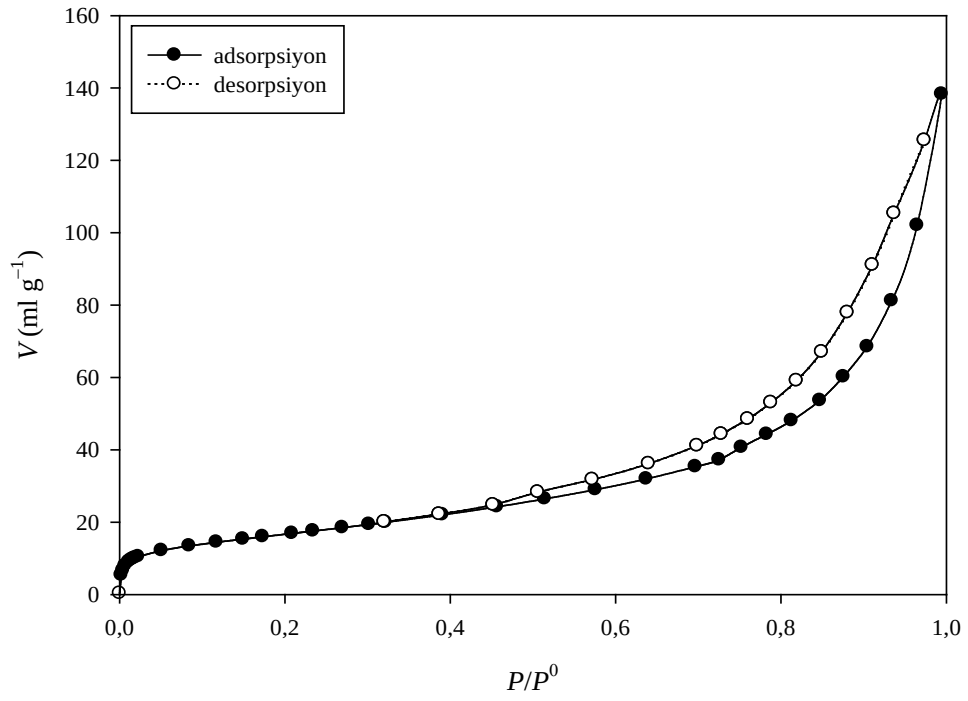
Şekil E2.2. HDTMA-bentonit için azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



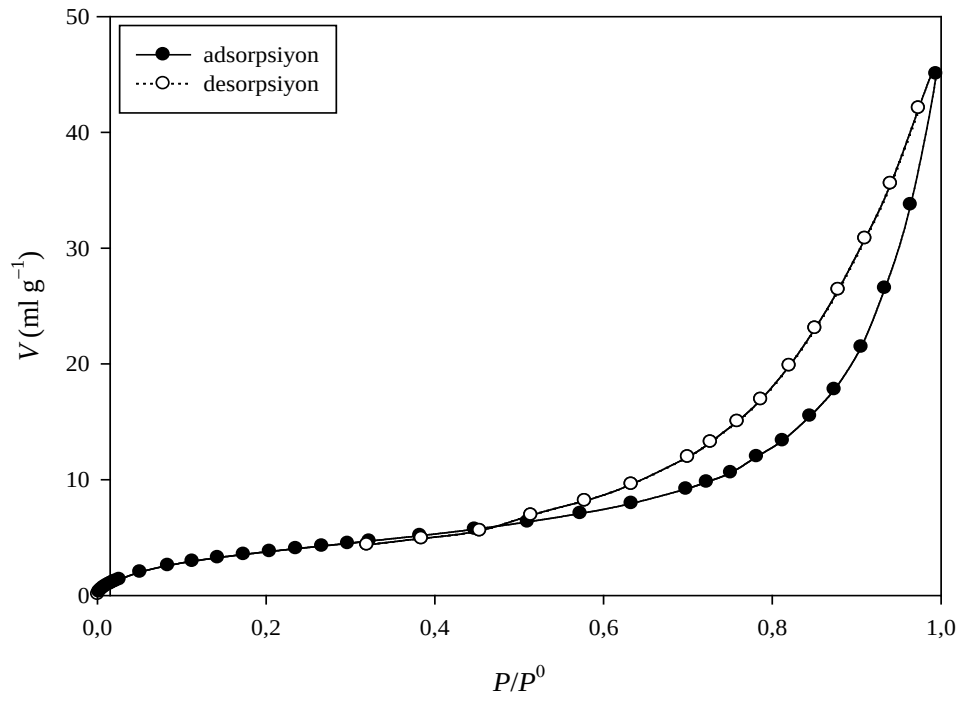
Şekil E2.3. Kinolin-bağlı-doğal bentonit için azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil E2.4. 8-Hidroksikinolin-bağlı-doğal bentonit için azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

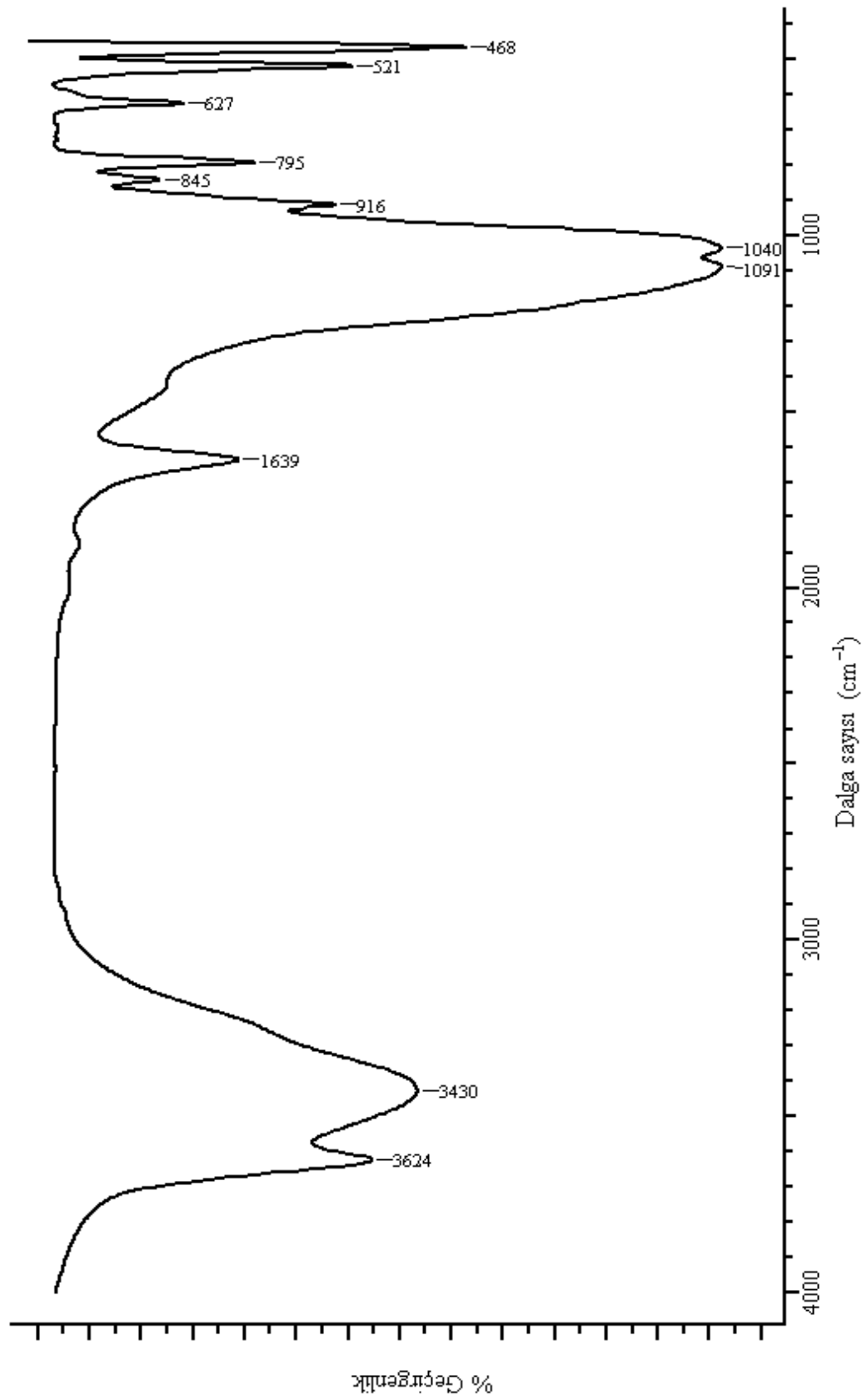


Şekil E2.5. Benzotiyofen-bağlı-doğal bentonit için azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

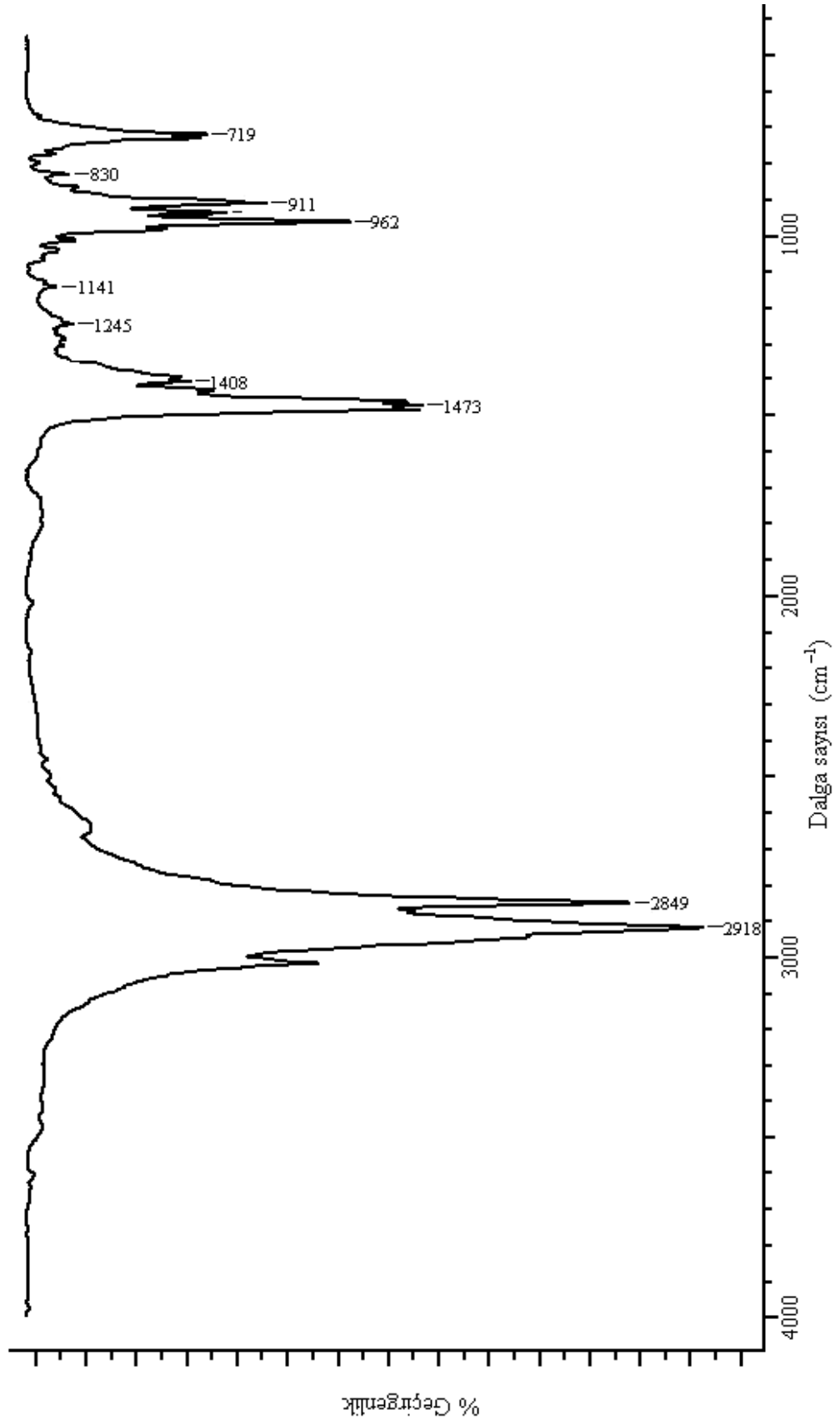


Şekil E2.6. Dibenzofuran-bağlı-HDTMA-bentonit için azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

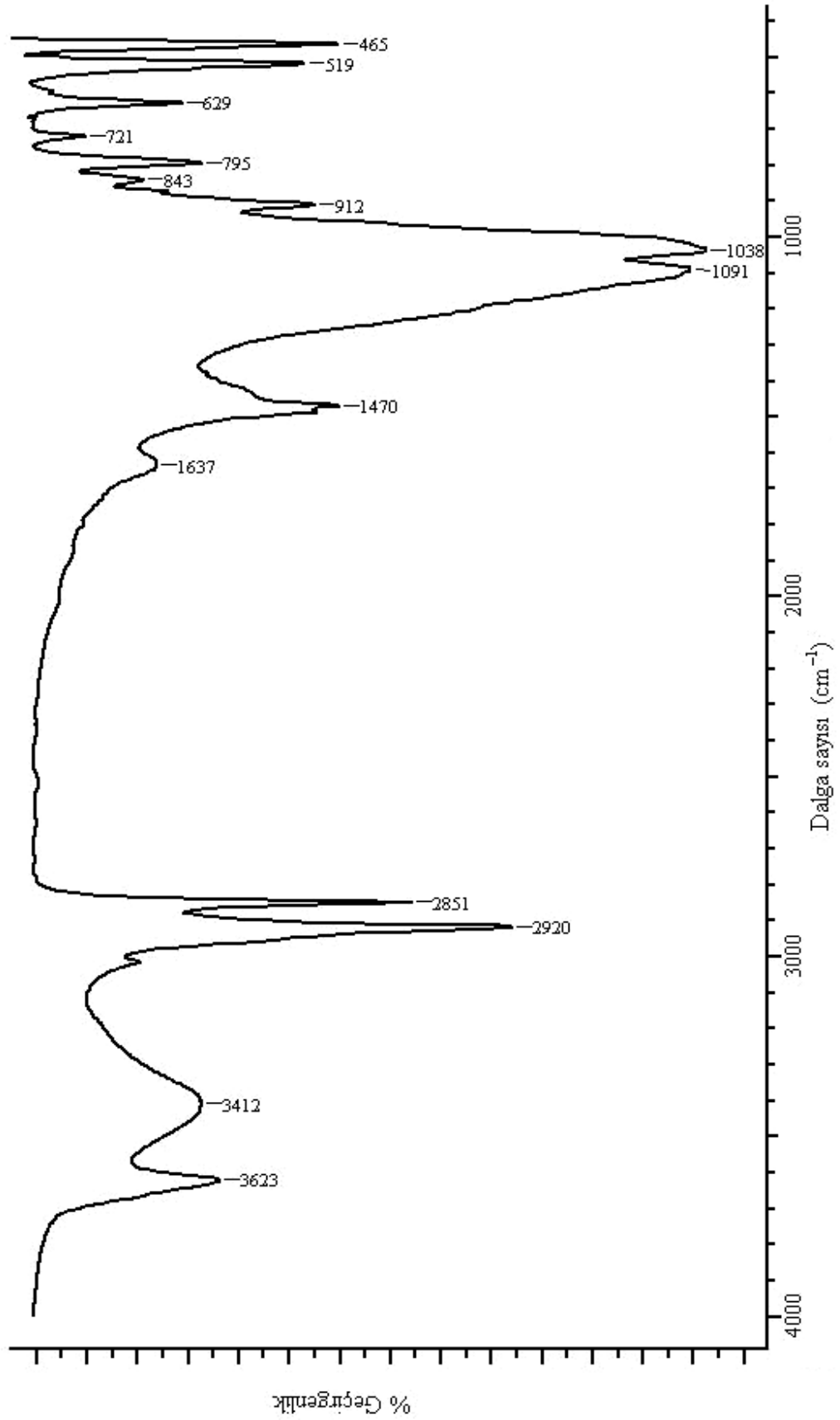
Ek-3
FT-IR Spektrumları



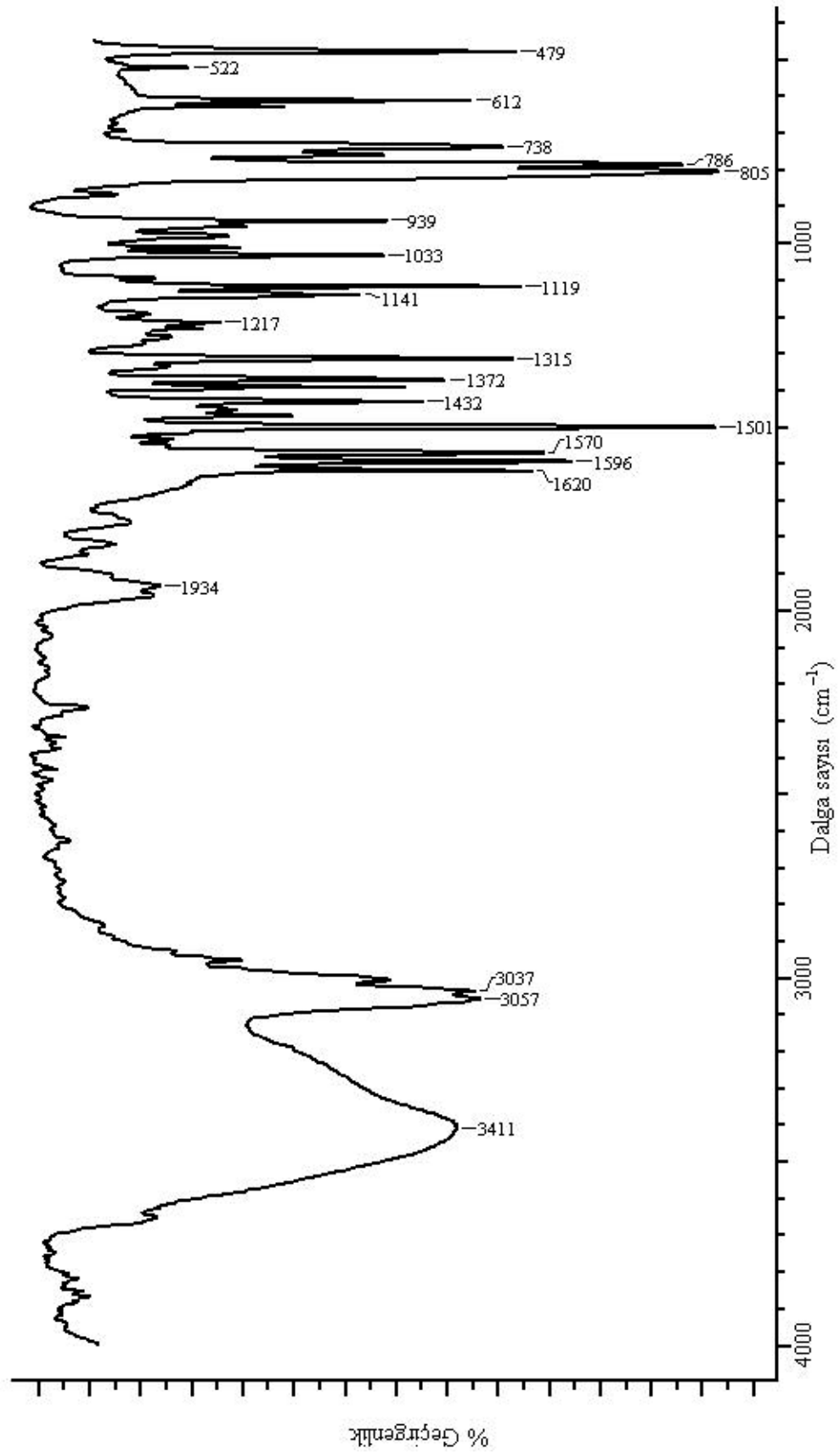
Şekil E3.1. Doğal bentonitin FT-IR spektrumu



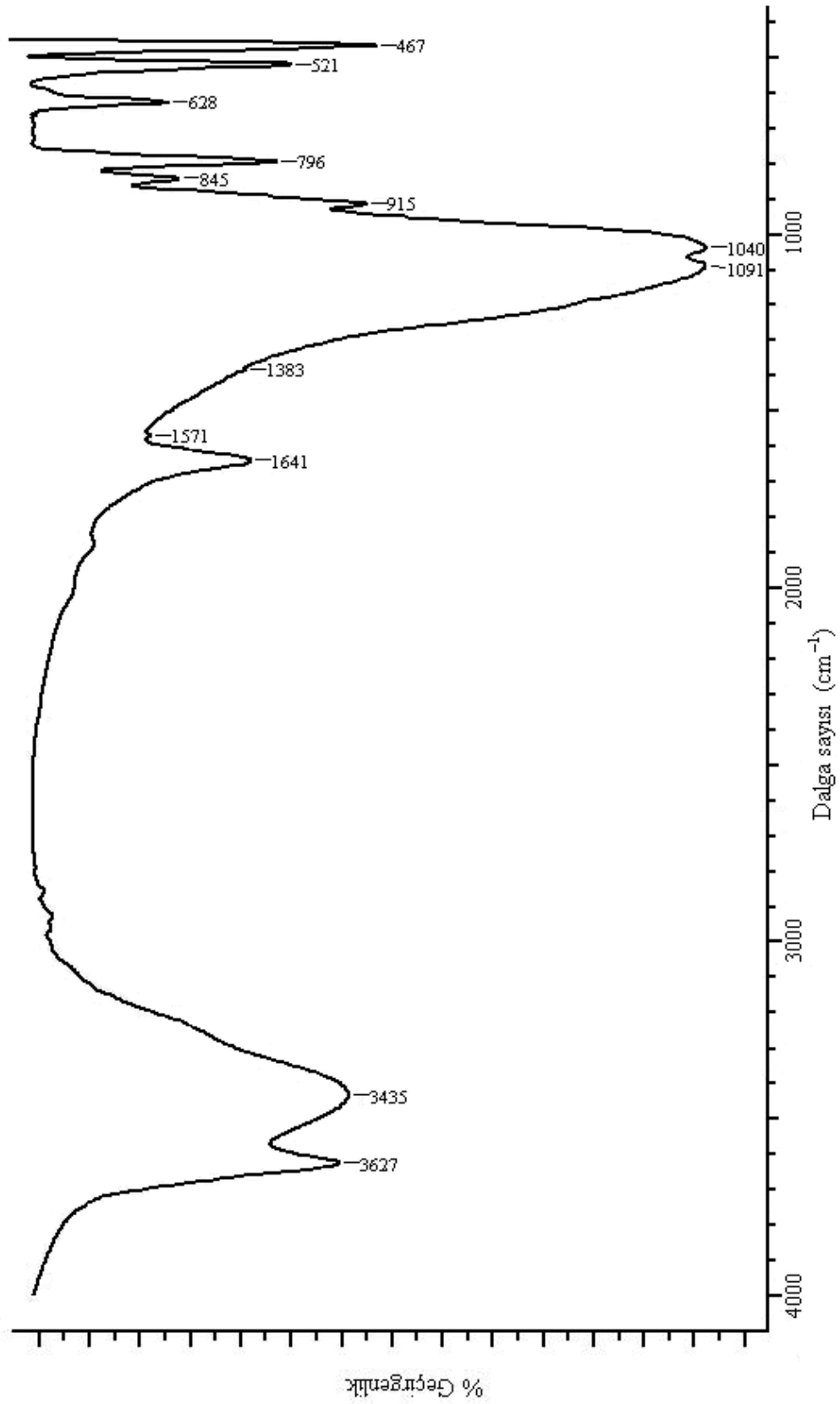
Şekil E3.2. HDTMA bromürün FT-IR spektrumu



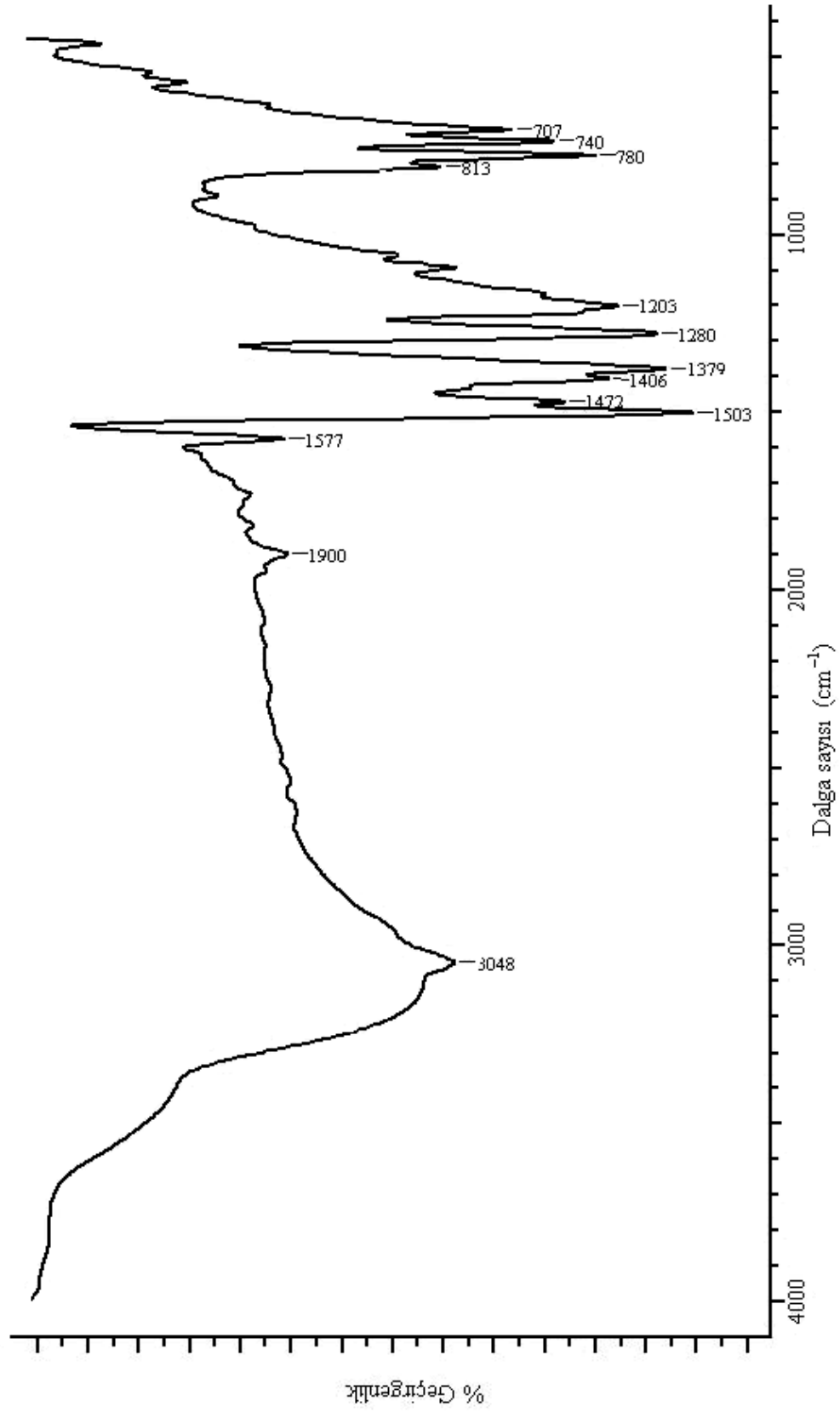
Şekil E3.3. HDTMA-bentonitin FT-IR spektrumu



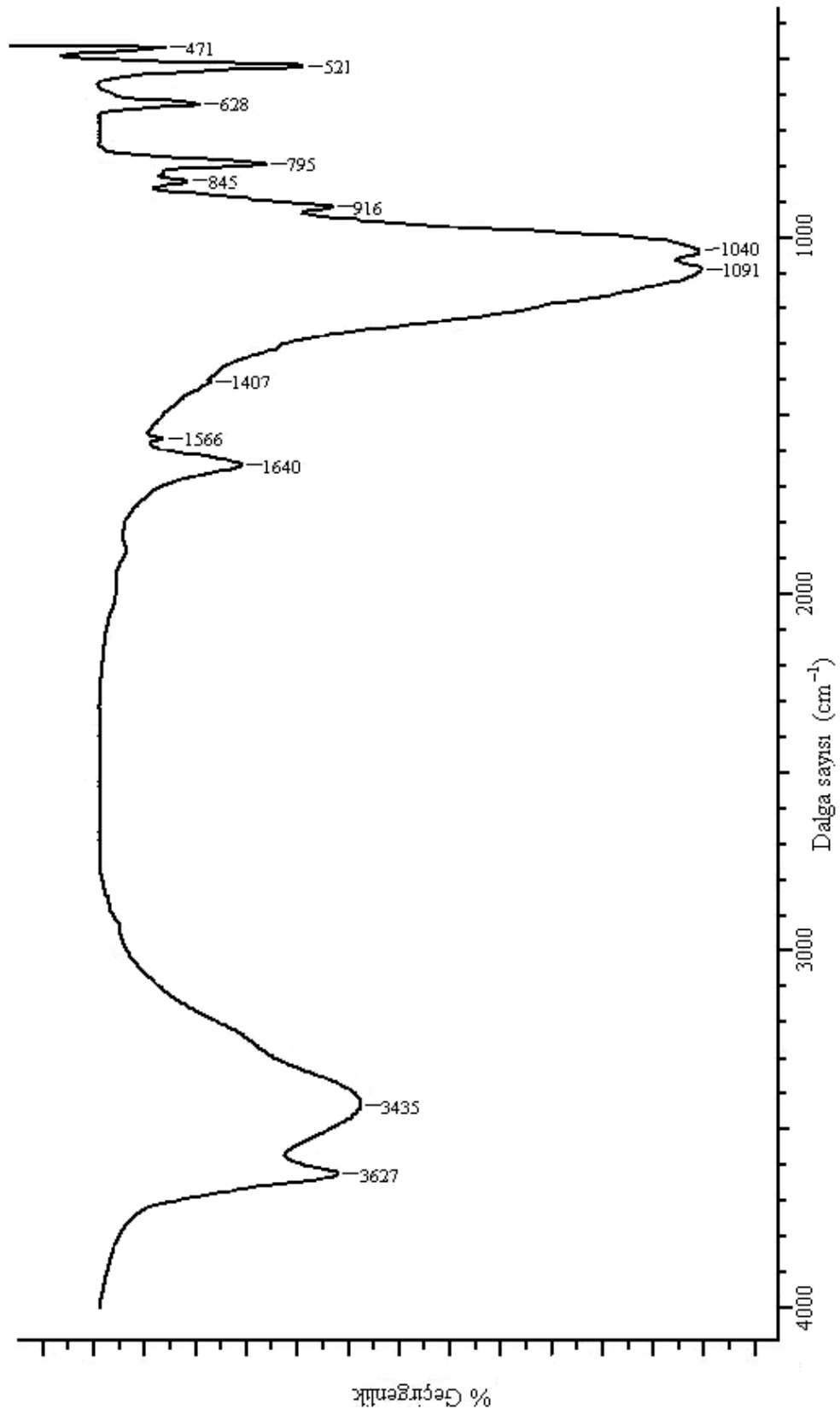
Şekil E3.4. Kinolinin FT-IR spektrumu



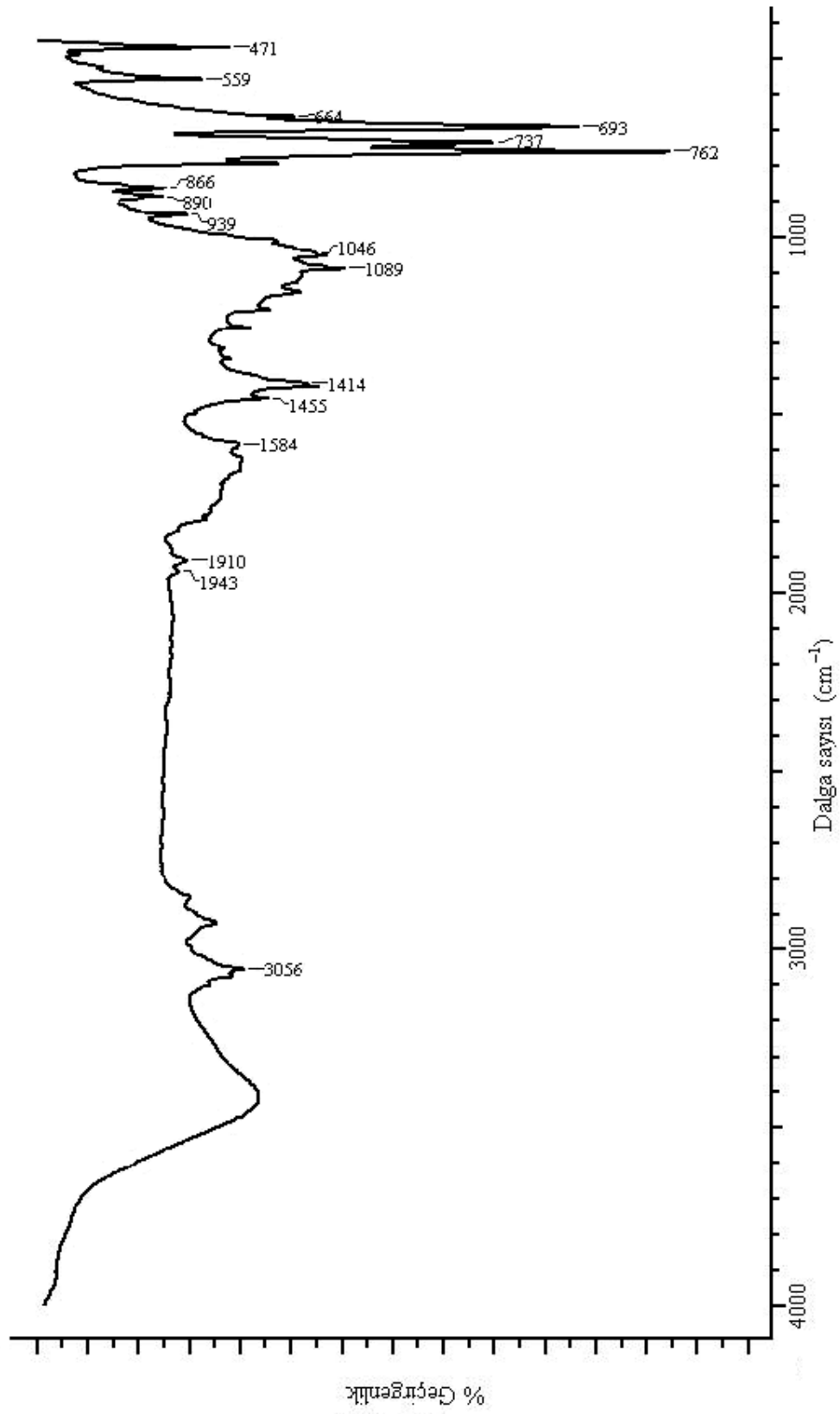
Şekil E3.5. Kinolin adsorpsiyonundan sonraki doğal bentonitin FT-IR spektrumu



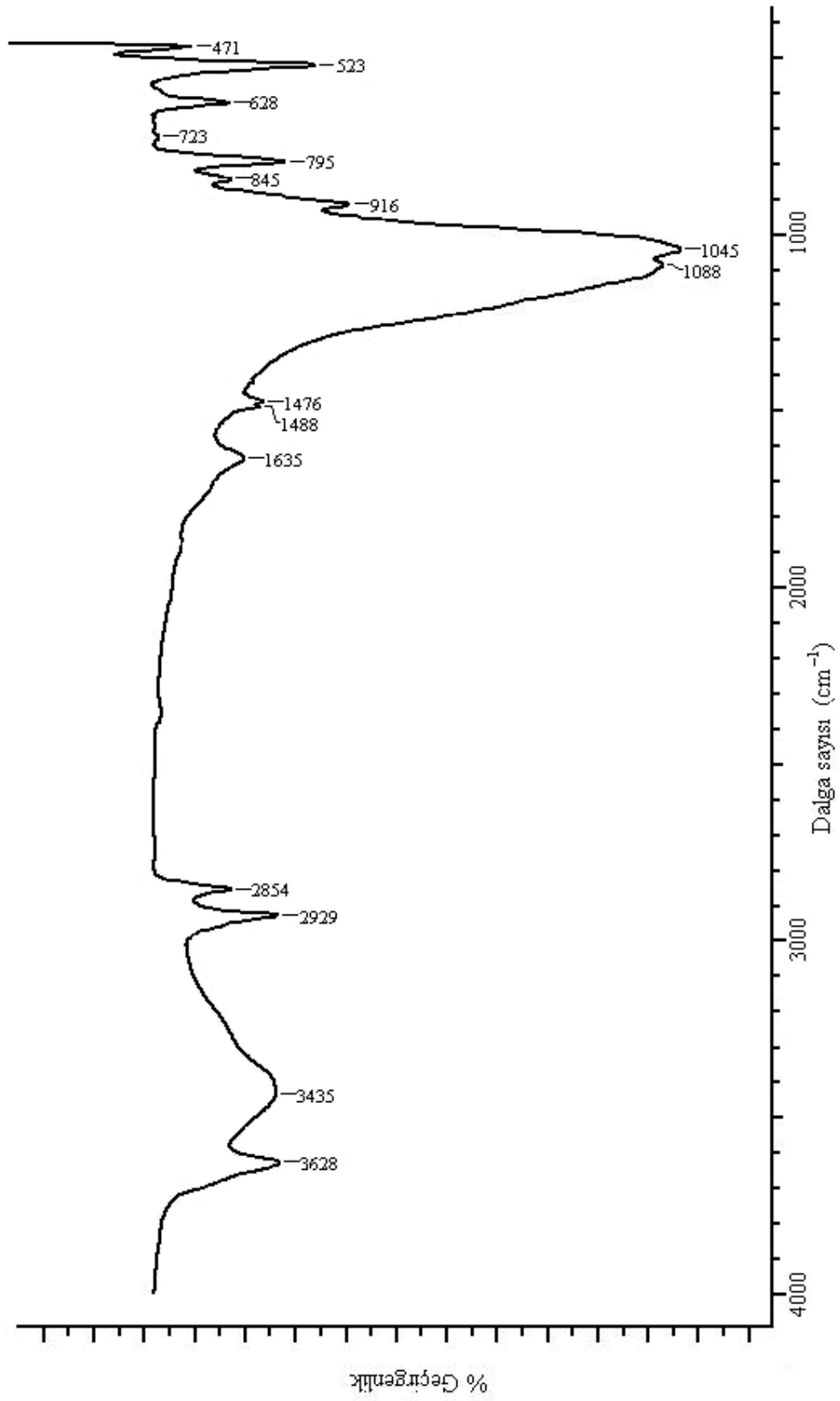
Şekil E3.6. 8-Hidroksikinolinin FT-IR spektrumu



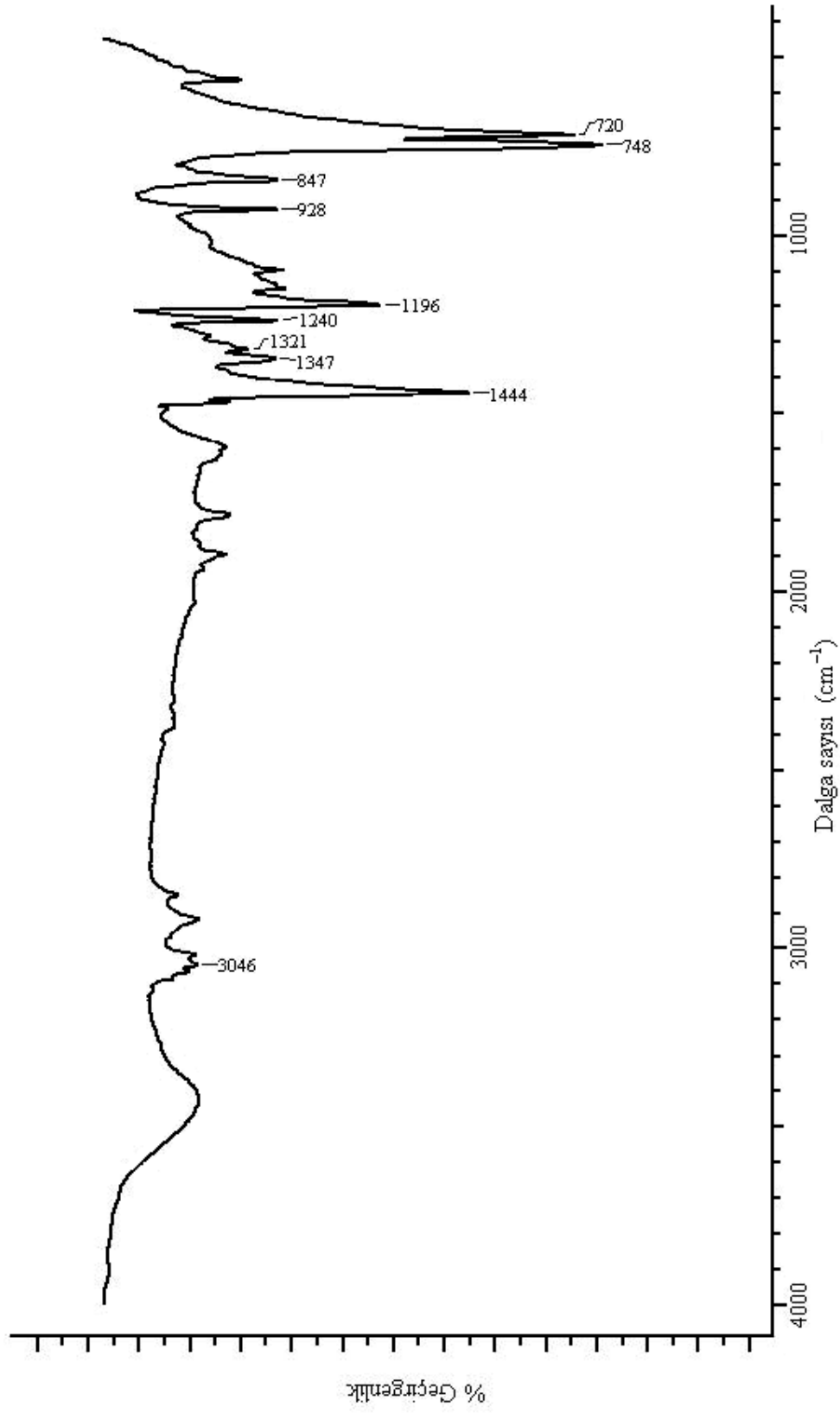
Şekil E3.7. 8-Hidroksikinolin adsorpsiyonundan sonraki doğal bentonitin FT-IR spektrumu



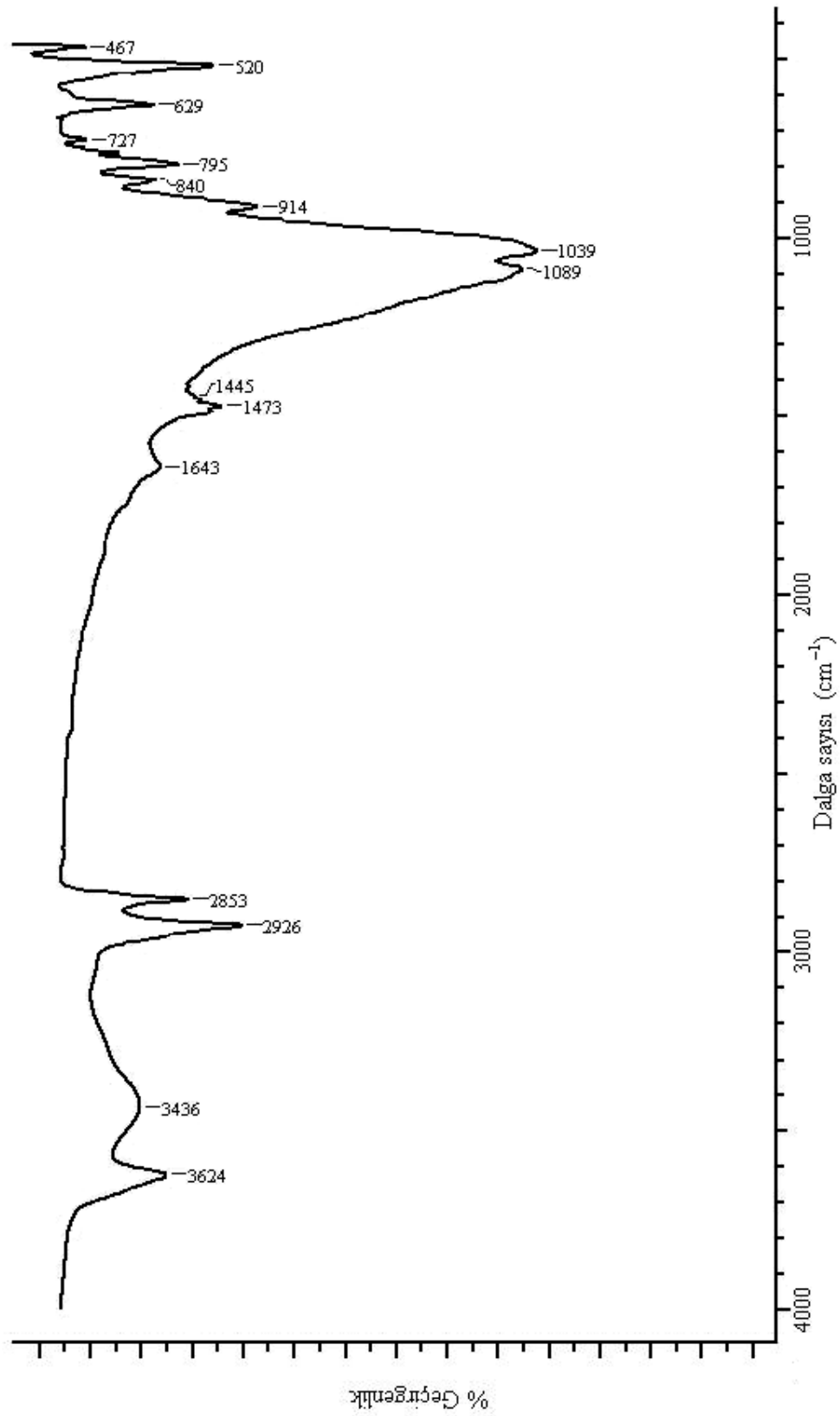
Şekil E3.8. Benzotiyofenin FT-IR spektrumu



Şekil E3.9. Benzotiyofen adsorpsiyonundan sonraki doğal bentonitin FT-IR spektrumu

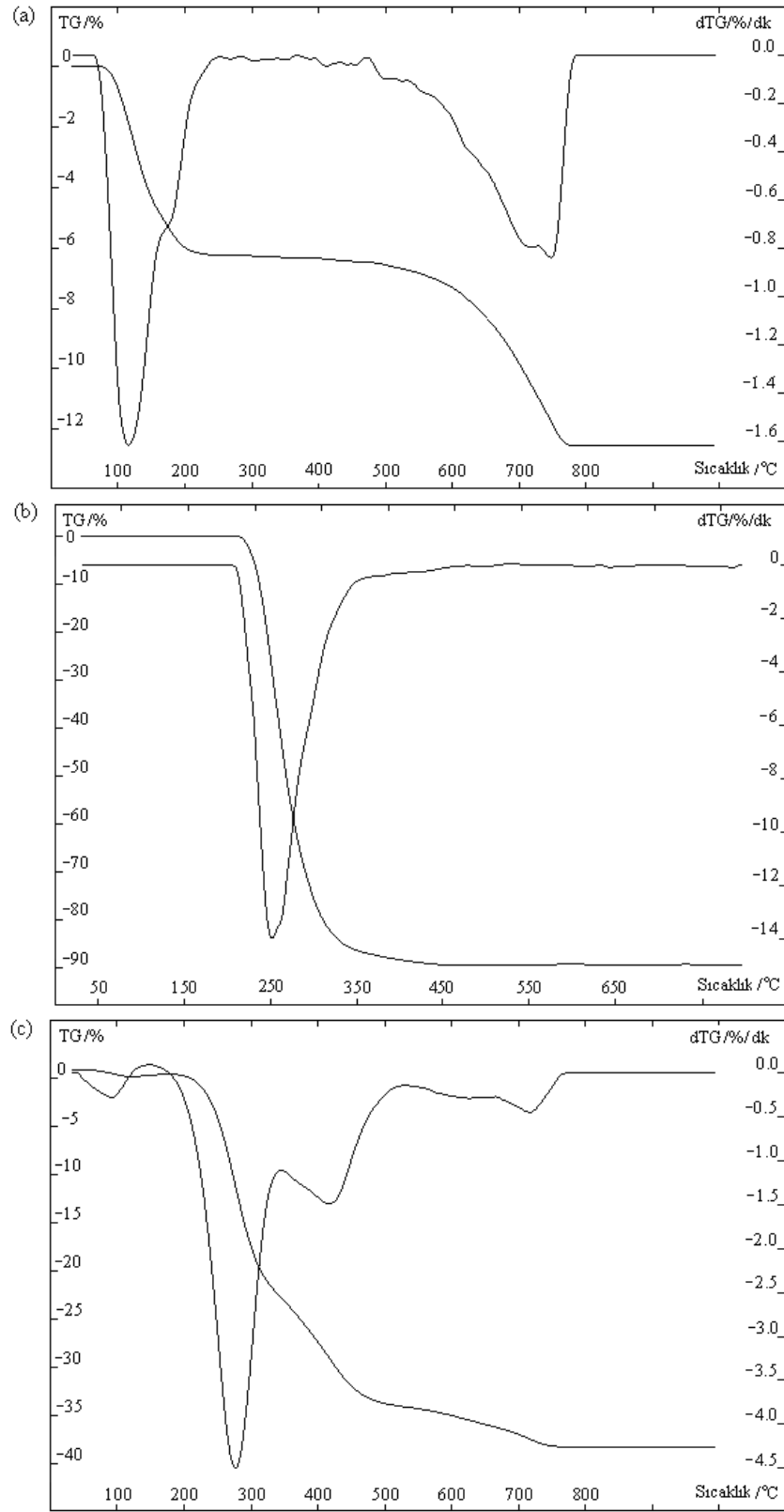


Şekil E3.10. Dibenzofuranın FT-IR spektrumu

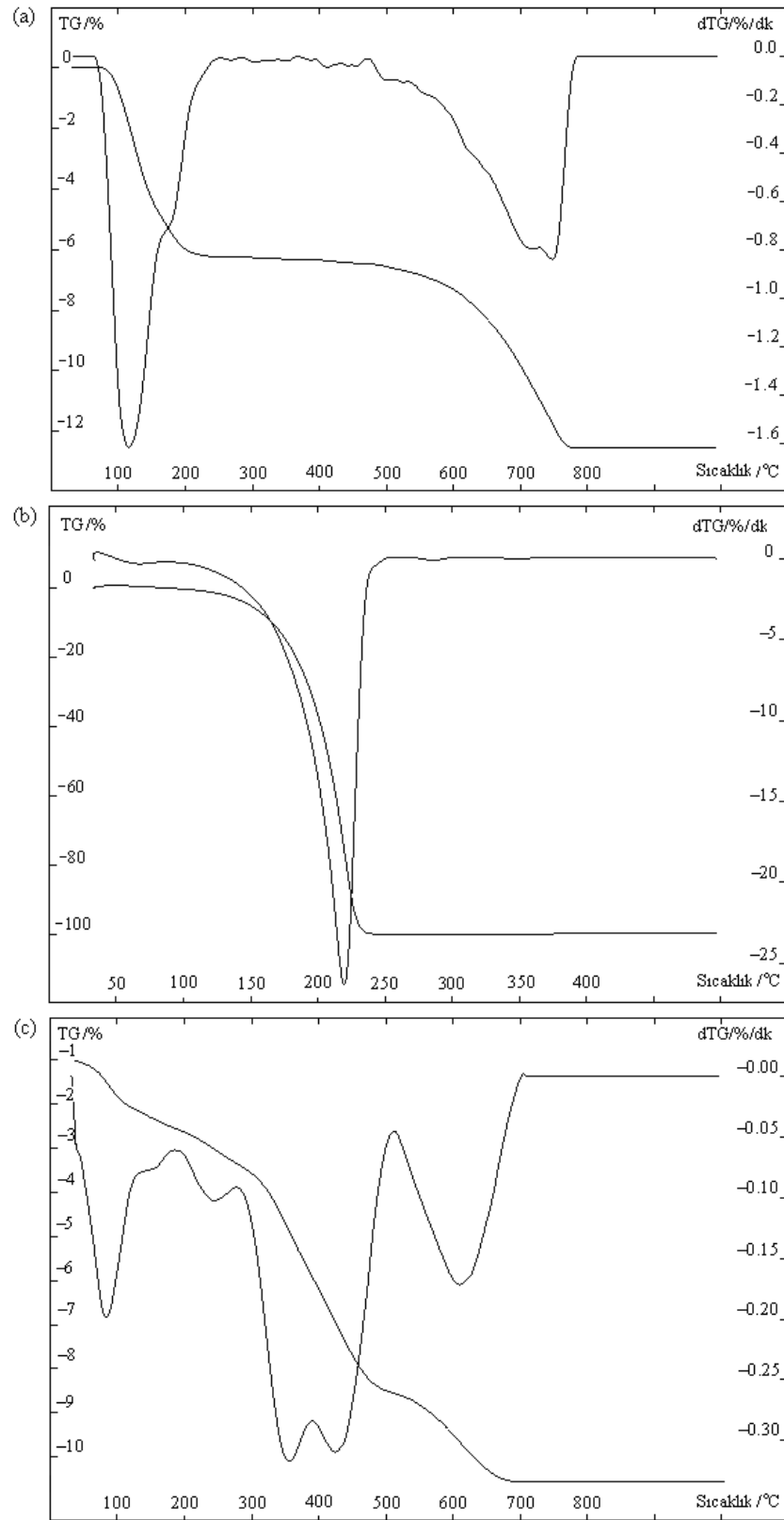


Şekil E3.11. Dibenzofuran adsorpsiyonundan sonraki HDTMA-bentonitin FT-IR spektrumu

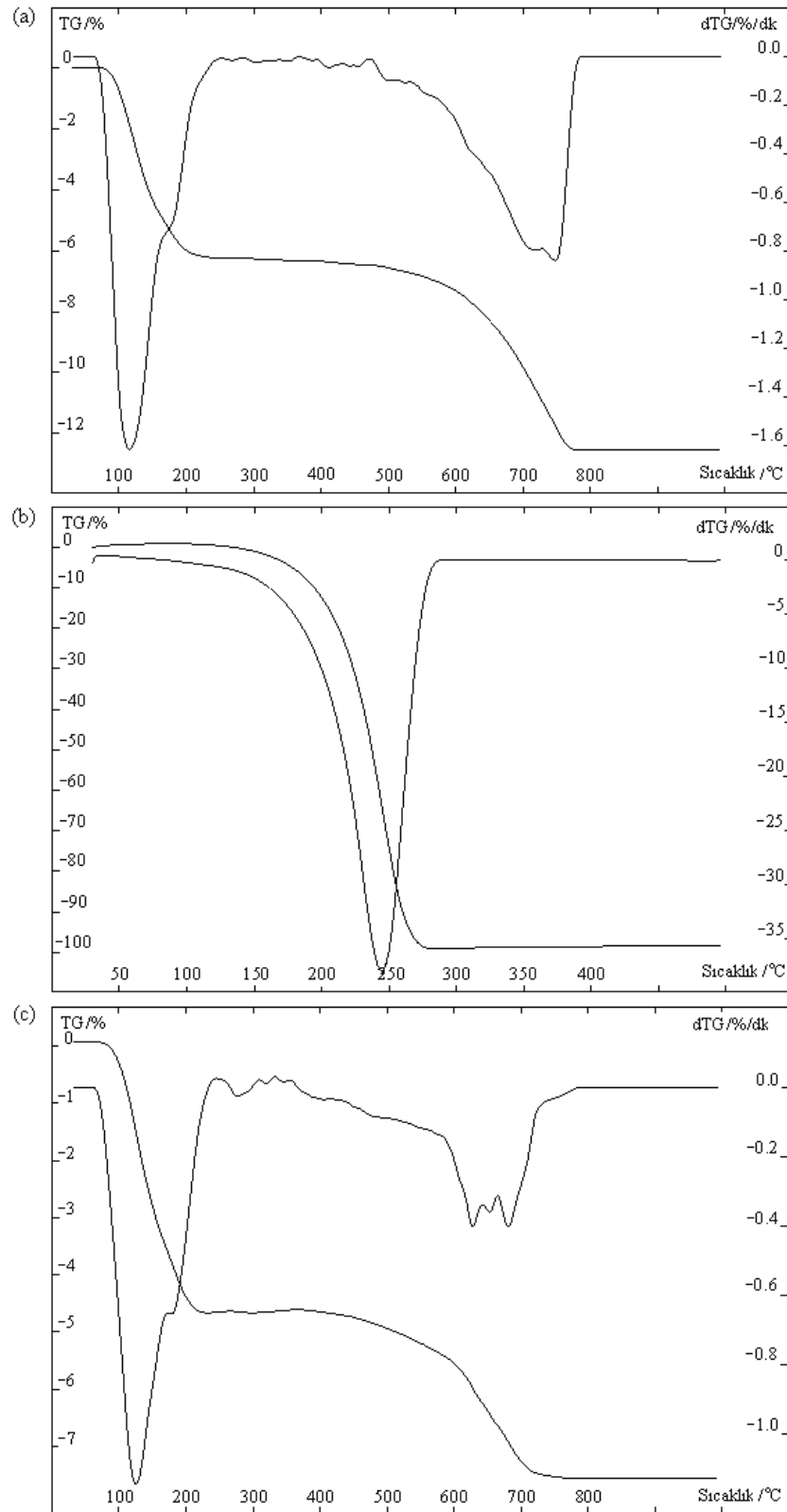
Ek-4
TG ve DTG Eğrileri



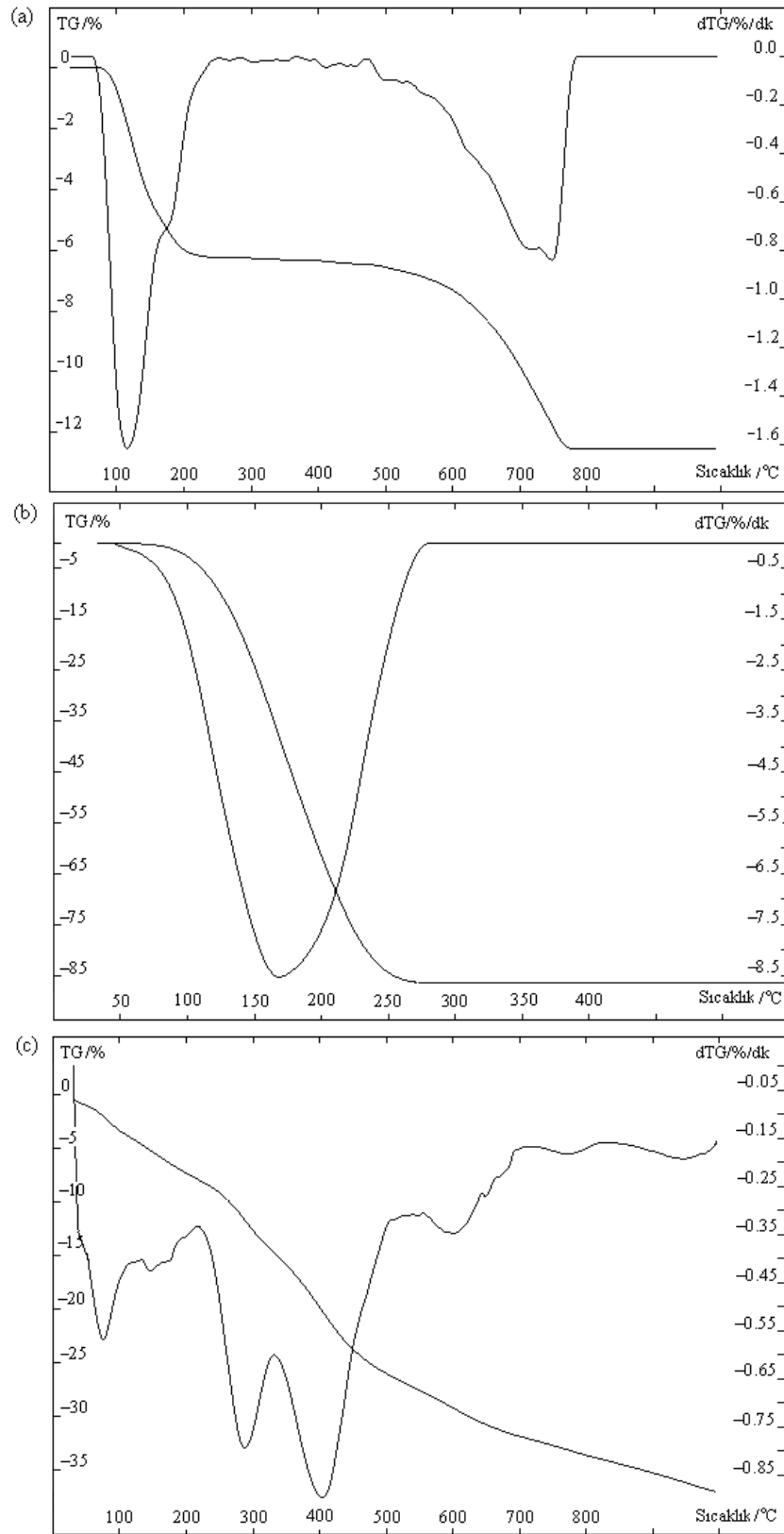
Şekil E4.1. (a) Doğal bentonit, (b) HDTMA bromür ve (c) HDTMA-bentonit için TG ve DTG eğrileri



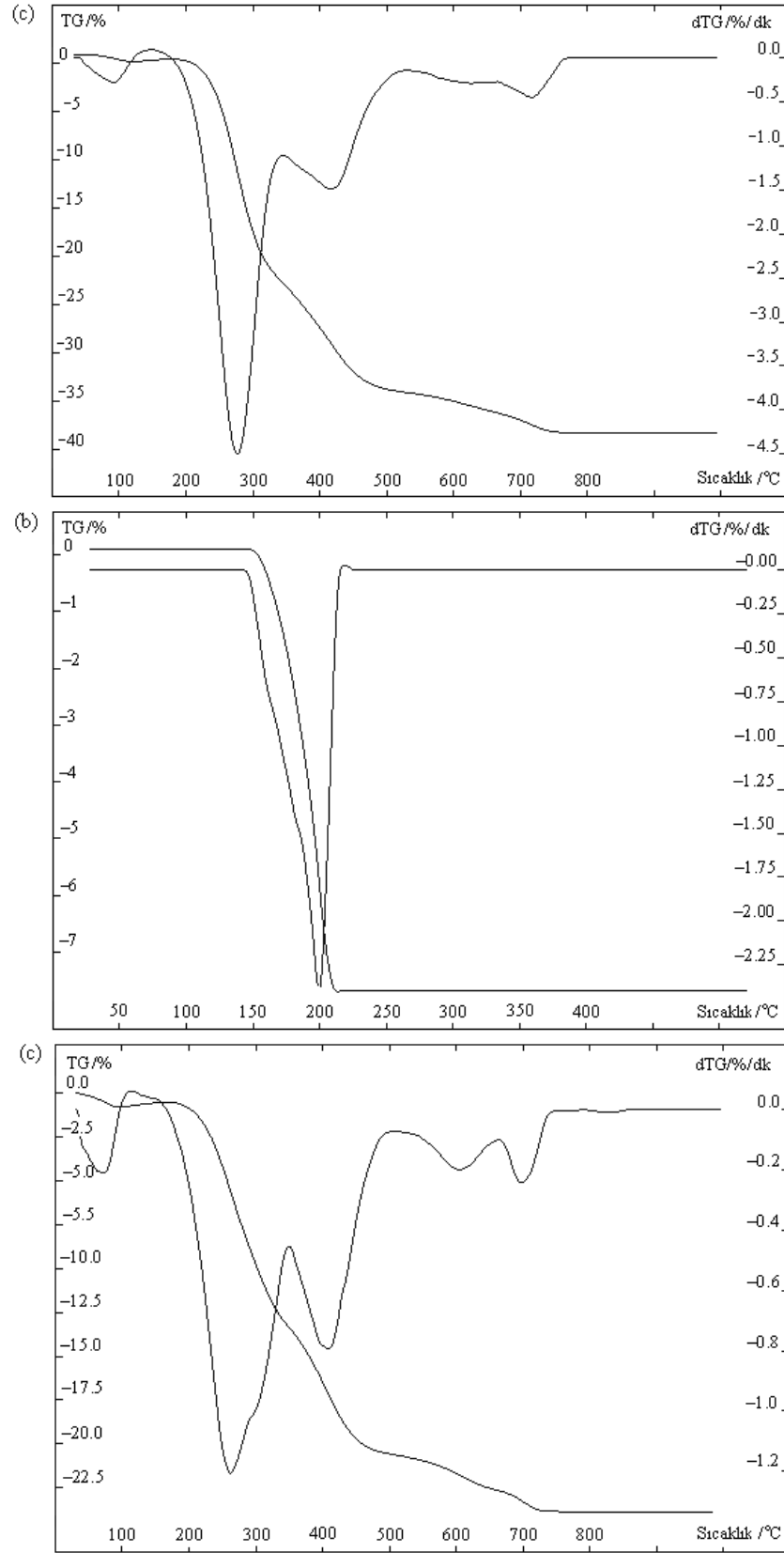
Şekil E4.2. (a) Doğal bentonit, (b) Kinolin ve (c) Kinolin-bağlı-bentonit için TG ve DTG eğrileri



Şekil E4.3. (a) Doğal bentonit, (b) 8-Hidroksikinolin ve (c) 8-Hidroksikinolin-bağlı-bentonit için TG ve DTG eğrileri

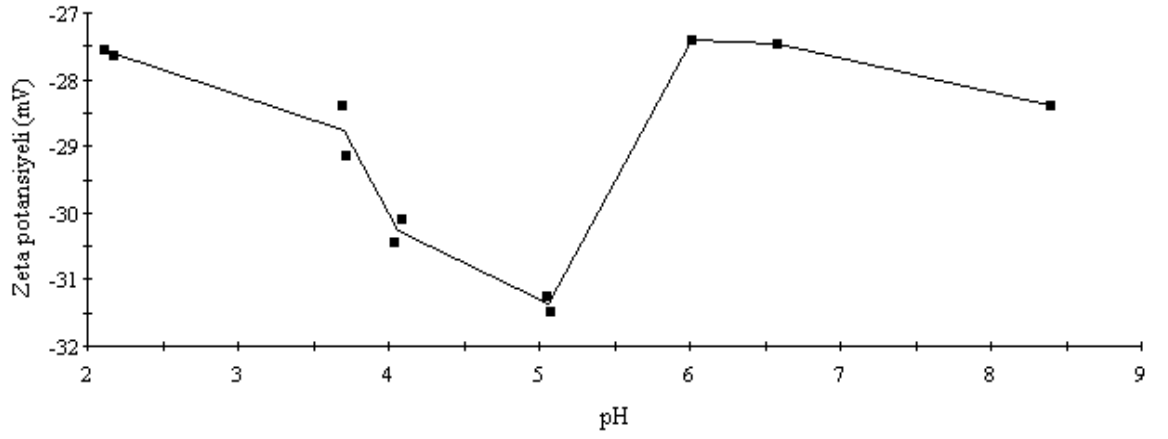


Şekil E4.4. (a) Doğal bentonit, (b) Benzotiyofen ve (c) Benzotiyofen-bağlı-bentonit için TG ve DTG eğrileri

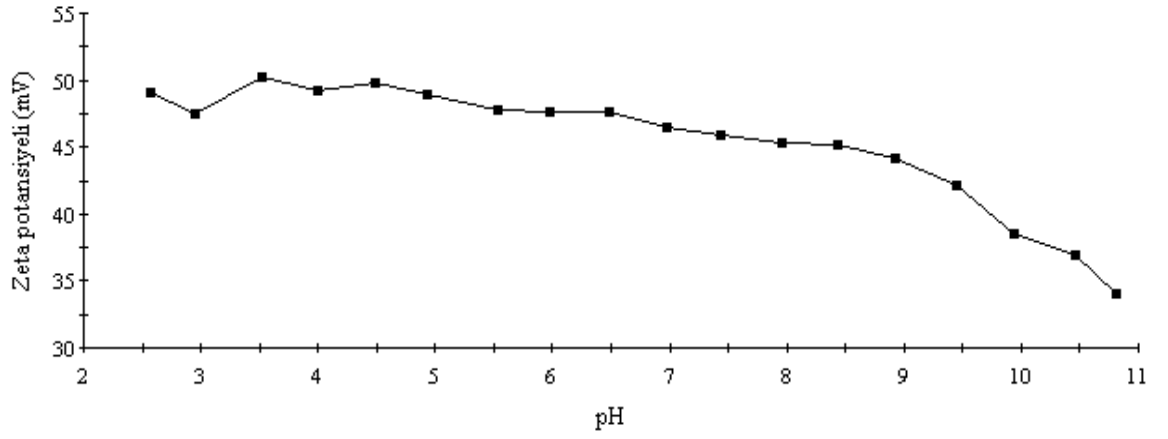


Şekil E4.5. (a) HDTMA-bentonit, (b) Dibenzofuran ve (c) Dibenzofuran-bağlı-HDTMA-bentonit için TG ve DTG eğrileri

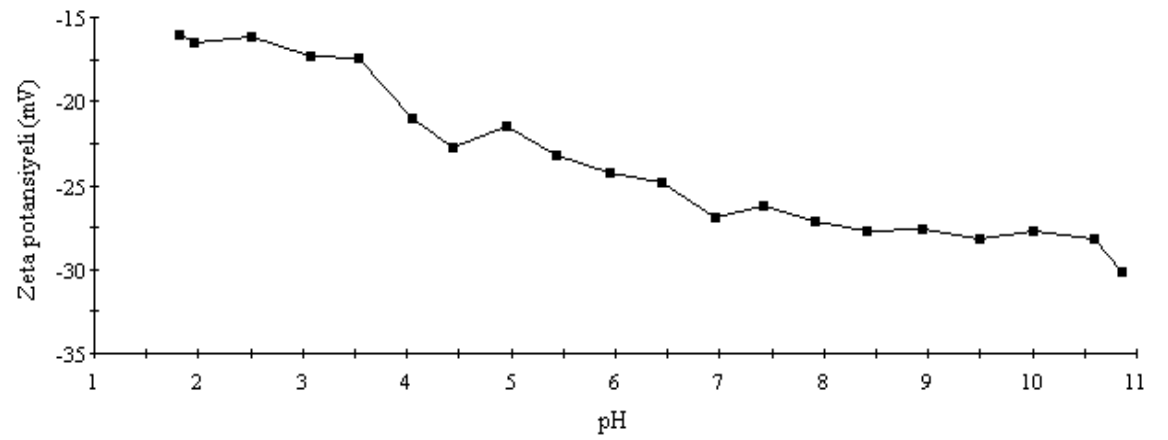
Ek-5
Zeta Potansiyeli Ölçümleri



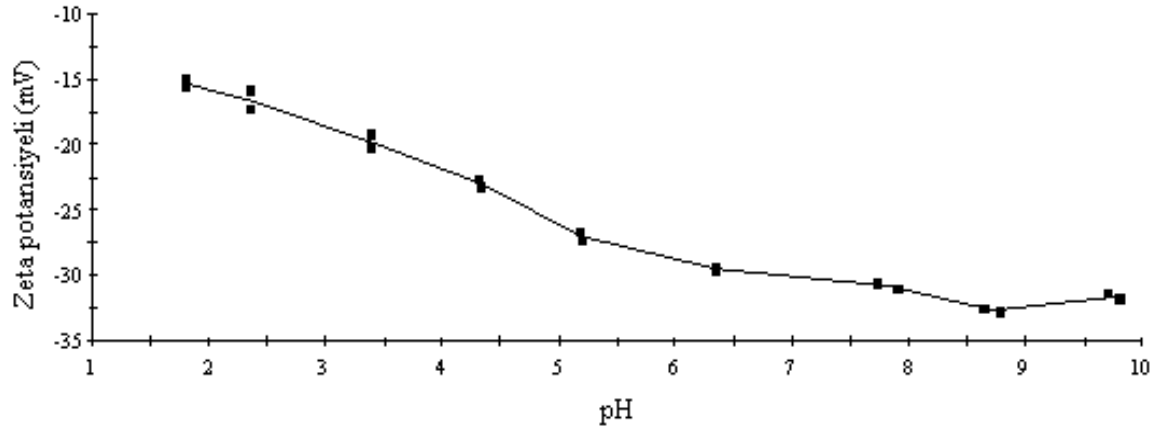
Şekil E5.1. Doğal bentonitin zeta potansiyelinin pH ile değişimi



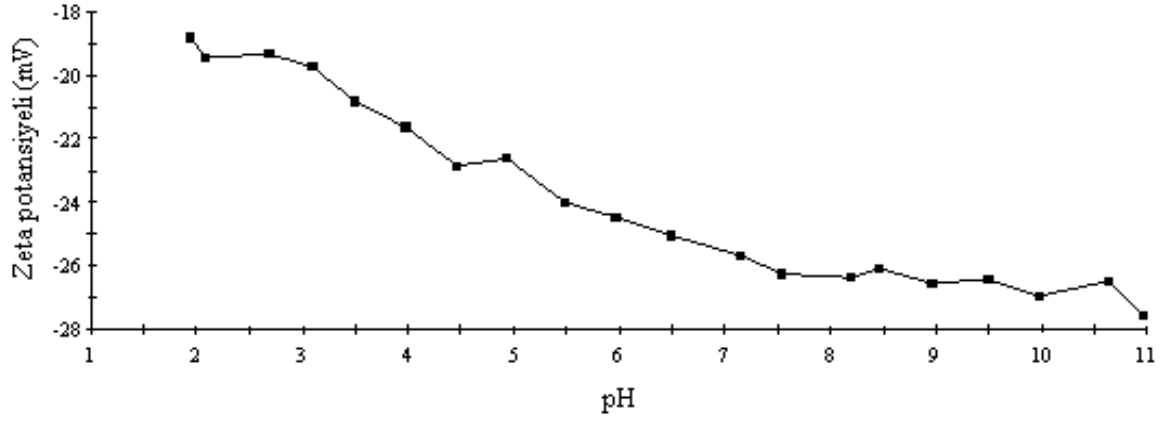
Şekil E5.2. HDTMA-bentonitin zeta potansiyelinin pH ile değişimi



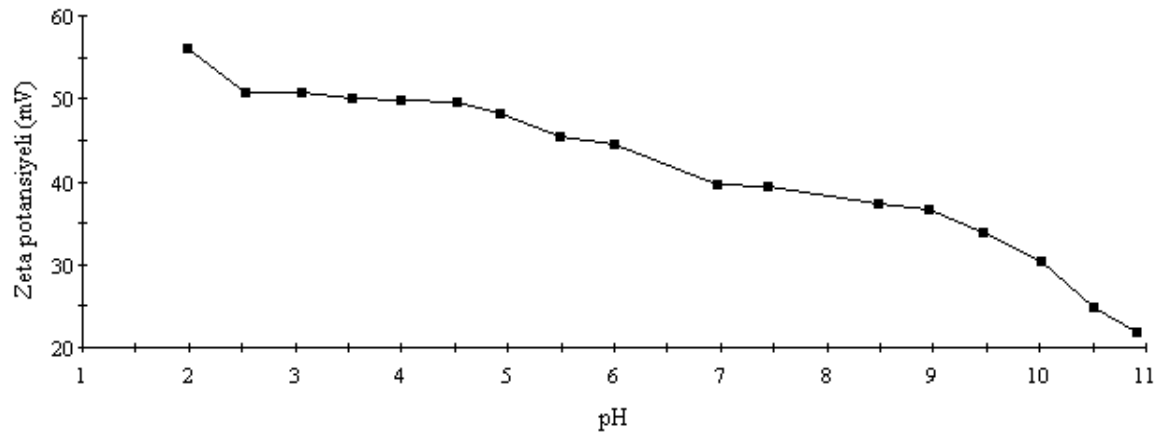
Şekil E5.3. Kinolin çözeltisi içerisinde doğal bentonitin zeta potansiyelinin pH ile değişimi



Şekil E5.4. 8-Hidroksikinolin çözeltisi içerisinde doğal bentonitin zeta potansiyelinin pH ile değişimi



Şekil E5.5. Benzotiyofen çözeltisi içerisinde doğal bentonitin zeta potansiyelinin pH ile değişimi



Şekil E5.6. Dibenzofuran çözeltisi içerisinde HDTMA-bentonitin zeta potansiyelinin pH ile değişimi