

T.C.  
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

**BAZI İNORGANİK İYONLARIN VE KOLESTEROLÜN TUTMAÇ KİLİ  
ÜZERİNDEKİ ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hazırlayan: Şerafettin ALPER

I. Danışman: Yrd. Doç. Dr. Adnan YILDIZ

II. Danışman: Doç. Dr. Aycan GÜR

VAN-2013

T.C.  
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

**BAZI İNORGANİK İYONLARIN VE KOLESTEROLÜN TUTMAÇ KİLİ  
ÜZERİNDEKİ ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Şerafettin ALPER

VAN-2013

## KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Yrd. Doç. Dr. Adnan YILDIZ danışmanlığında, Şerafettin ALPER tarafından sunulan “ **Bazı İnorganik İyonların ve Kolesterolün Tutmaç Kili Üzerindeki Adsorpsiyonunun İncelenmesi** ” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 19/08/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Mehmet TUNÇ

İmza:

Üye: Yrd. Doç. Dr. Ahmet SELÇUK

İmza:

Üye: Yrd. Doç. Dr. Adnan YILDIZ

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...../...../..... tarih ve ..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza

.....  
Enstitü Müdürü

## ÖZET

### BAZI İNORGANİK İYONLARIN VE KOLESTEROLÜN TUTMAÇ KİLİ ÜZERİNDEKİ ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

ALPER, Şerafettin

Yüksek Lisans TEZİ , Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç Dr. Adnan YILDIZ

Ağustos 2013 , 88 Sayfa

Bu çalışmada; bazı inorganik iyonların ve kolesterolün Tutmaç Kili üzerindeki adsorpsiyonları incelendi. Van İli Gürpınar İlçesi Güzelsu Beldesi'ne bağlı Tutmaç Köyü'nden getirilen analizi yapılmış kil kullanılmıştır. Tutmaç Kili'nin adsorpsiyon deneylerinde  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  inorganik iyonlar ve organik madde olarak kolesterol kullanılmıştır. Yaptığımız deneyler sonucunda kilin çözelti ortamından  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  inorganik iyonları ve kolesterol gibi organik maddeleri adsorbe ettiği tespit edilmiştir. Bu deneylerde Tutmaç Kili adsorban,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  inorganik iyonları ve kolesterol ise adsorbat olarak kullanılmıştır.

Bu çalışmada Tutmaç Kili mineralinin aktif yüzeylerinden yararlanılarak, çözelti ortamından  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  inorganik iyonları ve kolesterol gibi organik maddelerin adsorplanma yöntemi ile uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Spektroskopik yöntemler kullanılarak kil yüzeyine adsorplanmış maddelerin miktarları AAS ve UV cihazları kullanılarak analiz edildi.

**Anahtar kelimeler:** Adsorpsiyon, Tutmaç Kili, Sodyum, Potasyum, Kalsiyum, Magnezyum, Kolesterol.

## ABSTRACT

### SOME INORGANIC IONS AND THE INVESTIGATION OF THE CHOLESTEROL TUTMAÇ THE CLAY OF ADSORPTION REVIEW

ALPER, Şerafettin

Msc Thesis, Department Of Chemistry

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Adnan YILDIZ

August 2013, 88 Pages

In this study; some inorganic ions and cholesterol Tutmaç clays on the adsorptions of were examined. From the village of Gurpinar town of Van province, brought to the analysis made by Tutmaç village County Güzelsu depending on the clay was used. Tutmaç clays adsorption experiments  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  inorganic ions and organic matter used as cholesterol. As a result of our experiments in clay solution from the  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  inorganic ions and organic substances adsorbed by the cholesterol have been identified. These experiments Tutmaç clays adsorbent,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  inorganic ions and adsorbate have shown that cholesterol is in performance.

In this study, making use of active surfaces of minerals, Tutmaç clays solution environment  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  inorganic ions and organic substances such as cholesterol adsorptions method with the intended removal. Spectroscopic methods using the clay surface of the adsorplanmış were analyzed using AAS and UV equipment quantities of items.

**Key words:** Adsorption, Tutmaç Clays, Sodium, Potassium, Calcium,  
Magnesium, Cholesterol.

## ÖN SÖZ

Tez çalışmalarımın deney kısmında, Van'da meydana gelen depremlerden dolayı büyük zorluklar yaşadım. Tez konusunun seçiminde, deneysel çalışmalarında ve çalışmamın tamamlanmasında, hoşgörülü davranan, her türlü yardımda bulunan, fikirleri ile beni yönlendiren Danışman Hoca'm Sayın Yrd. Doç. Dr. Adnan YILDIZ başta olmak üzere, Doç. Dr. Aycan GÜR'e, çalışmalarım süresince Bölüm imkanlarından yararlanmamı sağlayan Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Mehmet TUNÇ' a teşekkür ederim. Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Anabilim Dalı Başkanı Prof. Dr. M.Maşuk KÜÇÜK'e deney araç-gereçleri temin imkanı tanıdığından kendisine minnettarım. Tez analizlerinin değerlendirilmesinde yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Ahmet SELÇUK'a teşekkürü borç bilirim. En önemlisi tüm çalışmam boyunca sürekli yanımda yer alan ve yardımlarını esirgemeyen eşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca sevgisini ve desteğini benden esirgemeyen doktora öğrencisi Salih NAS'a da teşekkür ederim.

Şerafettin ALPER

Ağustos-2013

## İÇİNDEKİLER

	<b>sayfa</b>
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. KONUyla İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILMIŞ OLAN ÇALIŞMALAR	4
3. KİLLER VE KİL MİNERALLERİ	6
3.1. Killeri Tanıma Yolları	7
3.2. Kil Tabakalarının Düzenlenmesi	9
3.3. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması	11
3.3.1. Amorf yapıdaki kil mineralleri	11
3.3.2. Kristal yapıdaki kil mineralleri	13
3.4. Montmorillonit ve Bentonit	14
3.4.1. Bentonit yataklarının oluşumu	16
3.4.2. Bentonitin Kullanım Alanları	18
3.5. Sepiyolit	20
3.5.1. Sepiyolit kullanım alanları	23
3.6. Killerin Modifikasyonu	24
3.7. Katyon Değişim Kapasitesi (KDK)	25
3.7.1. KDK belirleme yöntemleri	28
3.8. Killerde Yüzey Alanı ve Yüzey Alanı Belirlenmesi	28
4. ADSORPSİYON	29
4.1. Çözeltiden Adsorpsiyon	32
4.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Etmenler	33
4.3. Adsorpsiyon Kinetiği	35
4.4. Adsorpsiyonun Uygulamaları	36
4.5. Adsorpsiyon İzotermi	38
4.5.1. Freundlich izotermi	39
4.5.2. Langmuir izotermi	40

4.5.3. Temkin izotermi	43
4.5.4. BET izotermi	44
4.5.5. Redlich-Peterson izotermi	45
4.5.6. Dubinin-Radushkevich izotermi	45
4.5.7. Koble-Corrigan izotermi	47
4.5.8. Khan izotermi	47
4.5.9. Sips izotermi	48
4.5.10. Toth izotermi	48
4.6. Atomik Absorbsiyon Spektrometresi (AAS)	49
4.6.1. Atomik Absorbsiyon Spektrometresi (AAS) çalışma prensibi	52
4.7. Ultraviyole ( Görünür Bölge ) Spektrofotometresi(Uv)	53
5. STEREOİDLER	60
5.1. Kolesterol	61
5.1.1. Kolesterolün özellikleri	62
5.1.2. Kolesterolün biyofonksiyonları	64
6. MATERYAL VE YÖNTEM	66
6.1. Materyal	66
6.2. Yöntem	66
7. BULGULAR	68
7.1. Tutmaç Kilinin analizi	68
7.2. Tutmaç Kilinin, Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> ve Kolesterol Adsorpsiyonu için Hesaplanan Langmiur ile Freundlich İzotermleri	70
7.3. Tutmaç Kili Üzerindeki Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> İyonların ve Kolesterolün Adsorpsiyon Madde Miktarları	75
7.4. Tutmaç Kili Üzerinde Adsorplanan Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> İyonları ve Kolesterol'ün Miktarları	77
8. TARTIŞMA VE SONUÇ	79
9. KAYNAKLAR	83
ÖZ GEÇMİŞ	88

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>sayfa</b>
Şekil 3.1. (a) Tek bir silika tetrahedral yapı, (b) Tetrahedral tabakadaki yapı	9
Şekil 3.2. (a) Tek bir oktahedral yapı, (b) Oktahedral tabakalardaki yapı	10
Şekil 3.3. Birim hücreler	11
Şekil 3.4. Montmorillonitin birim hücre yapısı	14
Şekil 3.5. Sepiyolitinin birim hücre yapısı	20
Şekil 4.1. Freundlich İzotermi	40
Şekil 4.2. Freundlich İzotermi	40
Şekil 4.3. Langmuir İzotermi	41
Şekil 4.4. Langmuir İzotermi	42
Şekil 4.5. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi	50
Şekil 4.6. Oyuk katot lambası	51
Şekil 4.7. Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisinin çalışma şeması	53
Şekil 4.8. Ultraviyole spektrofotometresi	55
Şekil 5.1. Steran halkası yapısı	60
Şekil 5.2. Kolesterolün halka yapısı	61
Şekil 5.3. Kolesterolün halka yapısı	62
Şekil 5.4. Kolesterolün Kristal yapısı	63
Şekil 7.1. Tutmaç Kili'nin X-Ray difraksiyon analizi	68
Şekil 7.2. İşlenmemiş doğal Tutmaç Kili	69
Şekil 7.3. 400 Mesh'lik elekten geçirilen Tutmaç Kili	69
Şekil 7.4. Tutmaç Kili'nin sodyum iyonu adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir izotermi	70
Şekil 7.5. Tutmaç Kili'nin sodyum iyonu adsorpsiyonu için hesaplanan Freundlich izotermi	70
Şekil 7.6. Tutmaç Kili'nin kalsiyum iyonu adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir izotermi	71
Şekil 7.7. Tutmaç Kili'nin kalsiyum iyonu adsorpsiyonu için hesaplanan Freundlich izotermi	71
Şekil 7.8. Tutmaç Kili'nin magnezyum iyonu adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir izotermi	72

Şekil 7.9. Tutmaç Kili'nin magnezyum iyonu adsorpsiyonu için hesaplanan Freundlich izotermi	72
Şekil 7.10. Tutmaç Kili'nin potasyum iyonu adsorpsiyonu için hesaplanan Langmiur izotermi	73
Şekil 7.11. Tutmaç Kili'nin potasyum iyonu adsorpsiyonu için hesaplanan Freundlich izotermi	73
Şekil 7.12. Tutmaç Kili'nin kolesterol adsorpsiyonu için hesaplanan Langmiur izotermi	74
Şekil 7.13. Tutmaç Kili'nin kolesterol adsorpsiyonu için hesaplanan Freundlich izotermi	74
Şekil 7.14. 293 K Tutmaç Kili üzerindeki Na <sup>+</sup> iyonun adsorpsiyonu	75
Şekil 7.15. 293 K Tutmaç Kili üzerindeki Ca <sup>2+</sup> iyonun adsorpsiyonu	75
Şekil 7.16. 293 K Tutmaç Kili üzerindeki K <sup>+</sup> iyonun adsorpsiyonu	76
Şekil 7.17. 293 K Tutmaç Kili üzerindeki Mg <sup>2+</sup> iyonun adsorpsiyonu	76
Şekil 7.18. 293 K Tutmaç Kili üzerindeki kolesterolün adsorpsiyonu	77

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>sayfa</b>
Çizelge 3.1. Kil minerallerinin sınıflandırılması	12
Çizelge 3.2. Tipik kil minerallerinin pH=7’de belirlenmiş KDK değerleri	28
Çizelge 4.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	32
Çizelge 4.2. Adsorpsiyon elverişlilik durumları	43
Çizelge 4.3. Atomik absorpsiyon spektrometresinde alev için kullanılan yakıtlar	51
Çizelge 6.1. Analizlerde kullanılan maddeler	66
Çizelge 7.1. Farklı derişimlerde hazırlanan sodyum iyonun kil üzerindeki adsorplama miktarları	77
Çizelge 7.2. Farklı derişimlerde kil ile muamele edilen kalsiyum iyonun adsorpsiyon miktarları	78
Çizelge 7.3. Farklı derişimlerde kil ile muamele edilen potasyum iyonun adsorpsiyon miktarları	78
Çizelge 7.4. Farklı derişimlerde kil ile muamele edilen mağnezyum iyonun adsorpsiyon miktarları	78
Çizelge 7.5. Farklı derişimlerde hazırlanan kolesterolün kil üzerindeki adsorplama miktarları	78

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

$a_L$	Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit ( $\text{dm}^3/\text{mg}$ ). (Langmuir)
B	Beta
$\text{Ca}^{+2}$	Kalsiyum iyonu
$C_e$	Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ) (Freundlich)
$C_e$	Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ) (Langmuir)
g	Gram
$q_t$	Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarıdır
$q_m$	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi ( $\text{mg g}^{-1}$ )
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Sülfürik asit
$\text{K}^+$	Potasyum iyonu
kg	Kilogram
$K_L$	Adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan sabit ( $\text{dm}^3/\text{g}$ ). (Langmuir)
$K_F$	Deneysel olarak hesaplanır. Adsorpsiyon kapasitesini. (Freundlich)
$k_1$	Yalancı-birinci dereceden hız sabiti ( $\text{dk}^{-1}$ )
$k_2$	Yalancı-ikinci dereceden hız sabiti ( $\text{g mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$ )
$\text{Na}^+$	Sodyum iyonu
NA	Tuz
N	Adsorpsiyon yoğunluğu. (Freundlich)
$\text{Mg}^{+2}$	Magnezyum iyonu
mg	Miligram

mg/l	Konsantrasyon kütle birimleri
M <sup>+</sup>	Katyon
μ	Mikron
μm	Mikrometre
ppm	Bir karışımda madde miktarının milyonda biri
t	Süre (dk)
α	Alfa
q <sub>e</sub>	Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g) (Freundlich)
q <sub>e</sub>	Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g) ( Langmuir)

### **Kısaltmalar**

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
BET	Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen izotermi
EDTA	Etilen diamin tetraasetik asit
EGME	Etilen glikol mono etil eter
(mg g <sup>-1</sup> ) HDTMA	Hekzadesiltrimetilamonyum
KDK	Katyon Değişim Kapasitesi (mek/100 g)
Kütleli DTG	Diferansiyel Termogravimetri
Mint	Yapıya giren metal iyonları
Mokt	Oktahedral konumları işgal eden katyonlar
Mtetra	Tetrahedral konumları işgal eden katyonlar
T:O	Tetrahedral : Oktahedral
T:O:T	Tetrahedral : Oktahedral : Tetrahedral
UV	ultraviyole ve görünür bölge moleküler absorpsiyon spektroskopisi

## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Killer, ilk insanlardan bu yana kullanıldığı bilinen en eski endüstriyel ham maddelerdir. Tarih öncesi çağlardan, cilalı taş devri Mezopotamya (neolithic) olarak adlandırılan dönemde Mısır'daki Nil nehri çevresindeki, Fırat ve Dicle nehirleri arasındaki Catalhöyük yerleşkesinde karşımıza çıkması, kilin çok eski zamanlardan beri insanların ana malzemesi olduğunu doğrulamaktadır. Killer yaklaşık olarak dokuz bin yıldan beri inşaat malzemesi olarak kullanılmaktadır. İlk yazılar kil levhalar üzerine yazılmıştır. Sabun yerine hala kullanılagelen ilk temizlik maddesinin de kil olduğu sanılmaktadır.

Tutmaç kilinin sulu çözeltilerden kalsiyum, sodyum, potasyum, magnezyum iyonlarını ve benzer çözeltilerden kolesterolü adsorplama miktarlarını tespit edilmesi amaç edildi ve deneylerde kullanılan adsorbatların adsorpsiyon izotermelerinin türleri belirlenmeye yönelik çalışmalar yapıldı.

Kil, saç ve vücut temizliğinde eskiden beri kullanılan tabii bir topraktır. Bileşiminde esas madde Alüminyum silikatlar'dır. Tabiatta kaolen, bolus ve kil halinde bulunur. Bazı killer eski zamanlardan beri tedavide de kullanılmıştır. En çok kullanılan beyaz kil ve kırmızı kildir. Kırmızı killer kırmızımsı-kahverengi renkleri taşıdıkları demir-üç-hidroksitten ileri gelmektedir. Beyaz kil; Kil-i Ermeni, Mühürlenmiş kil, kafa kili, Anadolu kili, Kıbrıs kili, Sakız adası kili, Sinop kili, Sayda toprağı isimleriyle de tanınır. Su ile karıştırıldıktan sonra saça ve vücuda sürülür ve sonra yıkanır. En çok uygulanan şekli ise kildan denilen kapta bol su ile karıştırılır, durulması beklenir. Bu arada kil dibe çöker, üstündeki su ile saçlar çalkalanır. Saçı temizleme özelliği kiri içine absorbe etmesidir. Saçları hem temizler hem de yumuşatır.(Altıntaş, 2006 ).

Volkanik kayaçların, güçlü hava akımları ile aşınmasından oluşan kil mineralleri ya buldukları yerde ya da rüzgar ve su ile taşınarak başka yerlerde büyük yataklar şeklinde depolanmıştır (Loughnan, 1969; Sarıkaya, 1987).

Kil mineralleri, sert görünümlerine rağmen kesilebilecek kadar yumuşak, su ile ıslatıldığında kolayca şekillendirilebilen, ısıtıldıklarında ise kalıcı bir şekilde sertleşebilen hidratlaşmış alüminyum ya da magnezyum silikatlardır. Killer içinde kaolinit, simektit, illit,

klorit, paligorskit ve sepiolit gibi kil mineralleri yanında zeolit, feldispat, karbonat, silika polimorfları gibi çok sayıda kil dışı mineral farklı miktarlarda bulunabilmektedir. Kil minerallerinin türü yanında çokluğu ve kil dışı minerallerin azlığı killerin ekonomik değerini değiştirmektedir. Doğada saf bir kil minerali bulmak oldukça güçtür. Mineral içerikleri ve minerallerinin kimyasal bileşimlerine bağlı olarak killerin rengi beyaz, gri, yeşil, pembe ve kahverenginin çeşitli tonlarında olabilmektedir (Grim, 1962; Kingery vd., 1976; Sarıkaya, 1987).

Bir kil mineralinin, yapısına su aldıkça genişlemesine şişme adı verilir. Kil mineralinin fiziksel hali su içeriği arttıkça susuz katı halden sırayla hidratlaşmış, yarı-katı plastik, jel ve süspansiyon hallerine dönüşür (Low, 1979; 1980; Luckham ve Rossi, 1999; Önal, 2007).

Volkanik tüflerin aşınması ile oluşan killer, hidrofilik yüzeylere sahip gözenekli minerallerdir (Loughan, 1969).

Gözenekli yapılarından dolayı killerin kullanım alanı, seramik ve çimento üretiminden; kâğıt, petrokimya ve inşaat endüstrisine; bitkisel yağ, bira, şarap ve meyve sularının ağartılmasına; radyoaktif atıkların ve atık suların temizlenmesine; ilaç, sabun, deterjan, diyafram, elektrot, katalizör, lastik ve plastik üretimine kadar uzanan geniş bir yelpazeye sıralanabilir. 100'ü aşkın alanda kullanılmakta olan killere ilişkin ayrıntılı çalışmalar sürdürülmektedir (Murray, 1991).

Killerin yüksek yüzey alanları, kimyasal ve mekanik kararlılıkları, yüzey ve yapısal özellikleri ve çeşitlilikleri nedeniyle uygulama alanları çok fazladır. Killer, genellikle seramik boyama, kaplama, kesici uç, yağların renginin giderimi, hayvan yemi, hayvan altlığı, kozmetik, gübre ve gaz adsorpsiyonu gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Bergaya ve Lagaly, 2001; Bonczek ve ark., 2002).

Killerin yüzey aktif maddelerle modifikasyonu sonucunda organo-killer oluşarak killerin yüzey alanları değişmekte ve adsorpsiyon kapasiteleri artmaktadır. Modifikasyon işlemi sonucunda hidrofilik yapıda olan killer, uzun zincirli kuaterner amonyum katyonlarıyla kil katmanları arasındaki değişebilir metal iyonlarının yer değiştirmesiyle hidrofobik yapıya sahip olmaktadır. Böylelikle kilin değişim bölgesini işgal eden uzun

alkil zincirine sahip organik katyon ile kilin yüzey alanı büyümektedir. Bu şekilde katyonik yüzey aktif madde ile oluşturulan organo-killer geniş kullanım alanları bulmaktadırlar (Özcan ve ark., 2004; Özcan ve ark., 2005; Özcan ve Özcan, 2005; Özcan ve ark., 2006; Li ve Bowman, 2001).

Killer kaolen, illit ve montmorillonit gibi spesifik mineralli ve küçük kristalli yapıya sahiptir. Bu kristal yapıda silika tetrahedral ve magnezyum ya da alüminyum oktahedral olmak üzere iki farklı tabaka mevcut olabilir. Silika tetrahedral tek bir silis atomu etrafındaki dört oksijen atomundan oluşmaktadır. Mg yada Al oktahedral ise Al, Mg, Fe veya farklı bir atom etrafındaki altı  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonundan oluşmaktadır. Bu iki farklı tabaka türünün farklı şekillerde, farklı atomlarla birleşmesi ile farklı kil türleri oluşmakta ve katı atık deponi sahalarında kaplama malzemesi olarak gerekli standartları sağlayan kil türleri sıklıkla kullanılmaktadır (Sharma ve Lewis., 1994).

## 2. KONUYLA İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILMIŞ OLAN ÇALIŞMALAR

Yıldız(1993), bazı yüksek yağ asitlerin killerle termal etkileşmesini araştırarak, killerin üzerinde tutunan asitlerin bir kısmı iyonik halde tutunurken, diğerleri ise oradaki su ile yer değiştirerek tutunduğunu belirtmiştir. Adsorpsiyon bantlarındaki küçük farklar adsorplanan maddelerin killerde farklı şekilde bağlanmış sularla etkileşmesinden kaynaklanmaktadır. Su ile etkilenen asit ötekinde bağlı su ile etkileştiğini gözlemlemiştir.

Yıldız(1999), bazı toksikantların modifiye edilmiş killer üzerindeki adsorpsiyonunu araştırarak, killerin yüzeylerinde değişik şekillerde bağlanmış olan sulara ait hidroksil guruplarına bazı kimyasal maddelerin bağlanması veya bazı grupların bunlarla yer değiştirmesi ,sonucunda yüzeyinde farklı fonksiyonel grupları taşıyan killer meydana gelmiştir. Buna bağlı olarak adsorpsiyon özellikleri önemli derecede değişmiştir. Killere ait adsorpsiyon bantlarındaki farklar , yüzey değiştiricilerin killerin farklı şekillerde bağlanmış olan sulara yer değiştirilmesi yada etkilenmesinden kaynaklandığı görülmüştür. Kil yüzeylerinin çeşitli kimyasal maddelerle değiştirerek mümkün olmuştur. Böylece suyun içinde çözülmüş veya çözünmemiş hidrofobik özelliğe sahip organik toksik atıkların(adsorbat) adsorpsiyonlarını artırmak mümkün olduğu görülmüştür.

Alkan(2008), yaptığı çalışmada; Van ili Bardakçı yöresine ait kilin üzerine sulu çözeltiden adsorpsiyonu incelemiştir. Sulu çözeltiden ağır metallerin adsorplanması sırasında adsorplama kapasitesi ve adsorplama kapasitesinin pH, zaman, sıcaklık ve çözelti konsantrasyonuyla nasıl değiştiği gözlemiştir. Çalışmalarda ağır metal olarak bakır ve çinko'nun değişik konsantrasyonlarda alınan stok çözeltileri her bir parametre için ayrı ayrı kullanmıştır. Ağır metallerin analizleri atomik adsorpsiyon cihazıyla tayin edildi ve kilin sulu çözeltiden ağır metalleri adsorplama kapasitesi belirlenerek Freundlich izotermi oluşturmuştur. Bunun yanı sıra sulu çözeltide; belli zaman aralıklarında pH, sıcaklık ve çözelti konsantrasyonuna bağlı olarak adsorplama kapasiteleri belirlenerek bahsedilen parametrelerin adsorplama kapasitesi üzerine etkileri araştırmıştır.

El-Nahhal ve ark. (2004), adsorpsiyon davranışını ve adsorpsiyon üzerine sodyum klorür (NaCl) etkisini açıklamak için HPLC yöntemini kullanarak, değişik organokil kompleksleri üzerine fenantrenin adsorpsiyon izotermelerini incelemişlerdir. Fenantrenin montmorillonit üzerine adsorplanan miktarının, tetraheptilamonyum, benziltrimetilamonyum, hegzadesiltrimetil amonyum veya tetrafenilfosfonyum gibi organik katyonlarla değiştirildiği durumlardakine göre, yüzey modifikasyonu olmadan montmorillonit kilinin kullanıldığı durumlardan birkaç kat fazla olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca aynı denge derişiminde, fenantrenin benziltrimetilamonyum ile modifiye edilmiş kil üzerine adsorplanan miktarının; hegzadesiltrimetilamonyum veya diğer katyonlarla modifiye edilmiş kil üzerine olandan daha fazla olduğunu görmüşlerdir. Yapılan FTIR çalışmaları, fenantrenin aromatik halkaları ile kil yüzeylerine önceden adsorplanan benziltrimetilamonyum yüzey aktif maddesi arasında kuvvetli etkileşimler olduğunu göstermiştir.

Lee ve Kim (2002), kaolin ve halloysiti, bir katyonik yüzey aktif madde olan hegzadesiltrimetilamonyum (HDTMA) bromür ile modifiye ederek, bunların naftalin üzerine adsorpsiyonunu incelemiş ve naftalinin adsorpsiyon izotermelerinin neredeyse doğrusal olduğunu bulmuşlardır.

Chang ve ark. (2004), hidrofobik zeolitler kullanarak naftalini çözeltiden uzaklaştırmış ve ayrıca kinetik ve izoterm çalışmaları da yapmışlardır.

### 3. KİLLER VE KİL MİNERALLERİ

Kil, taşların ve maden kütlelerinin fiziksel nedenlerle en ileri aşamada parçalanmalarıyla oluşan 4<sup>ü</sup> veya daha küçük boyutlu taneciklerin bir araya gelmesiyle oluşan bir tortul kayaç türüdür.

Ufak boyutlara ayrılan taş madenlerin büyük kısmı su veya diğer çözücüler tarafından kimyasal işlemlerden geçirildiğinde taneli yapılarını koruyamamakta ve giderek farklı bileşiklere dönüşmektedirler. Buna karşın, sadece küçülen ama taneli yapılarını koruyan bileşenler ise kili oluşturmaktadır. Bunlar; başta silisyum ve alüminyum olmak üzere, magnezyum, demir ve titanyum gibi dayanıklı elementleri içerirler. Ancak bu yapılar killeri değil, birbirleriyle veya çözünmüş haldeki sodyum, potasyum ve kalsiyum gibi alkali ve toprak alkalilerin iyonlarıyla birleşerek kil minerallerini meydana getirirler(Yüksel 2000).

Kil minerallerinin değişik şekil ve oranlarda bir araya gelmesiyle de killeri oluşur. Kil mineralleri kimyasal olarak sulu alüminyum silikatlar şeklinde tanımlanabilirler. Killerin basit formülleri  $H_4Al_2Si_2O_9$  (kaolin) ve  $HAISi_2O_6$  (montmorillonit) şeklinde yazılabilir; Ancak bunlar pratik olarak minerallerin davranışı hakkında hiçbir şey ifade etmezler. Gerçek bileşimleri asla bu kadar basit değildir. Bununla birlikte, bu formüller Si/Al oranının ve su miktarının değişimini ve genellikle magnezyum, demir, kalsiyum ve alkali metallerin bağlı miktarlarını gösterirler. Bileşim ile özellikler arasında doğrudan bir ilişki yoktur. Elementleri benzer oranda olan iki kil; iyon değişim kapasitesi, sorpsiyon ve plastisite yönünden büyük farklılıklar gösterebilirken, diğer taraftan çok farklı bileşimlerdeki killeri çarpıcı şekilde benzer özellikler gösterebilirler. Sadece kimyasal analizler killerin tanınmasında çok az yardımcıdır ve bu yüzden ayrıntılı yapı analizi gereklidir.

Kil mineralleri çok küçük taneli olduğundan basit laboratuvar mikroskopları kristal morfolojisi çalışmaları için yetersizdir. Killeri hakkında modern bilgilerin çoğu XRD analizleri ve elektron mikroskopları yardımıyla yapılır. Bu cihazlar ile kil yapısının genel modelleri yorumlanabilmekte, kimyasal bileşimleri tam olarak aydınlatılabilmekte ve kil minerallerinin bir sınıflandırması yapılabilmektedir (Yücel, 1992).

Kil mineral bileşimi, kil olmayan mineral bileşimi, organik maddeler, yer

değiştirebilen iyonlar ve çözülebilen tuzların bulunması ve doku gibi faktörler killerin özelliklerini etkiler. Kili meydana getiren kil mineralinin cinsi ve bileşimi kil malzemesinin özelliklerine etkisi yönünden son derece önemlidir. Kildeki montmorillonitin az miktarı bile çok kuvvetli bir etki oluşturur. Her kil çeşidinin özellikleri bunların yapı ve bileşimine bağlıdır. Kil olmayan mineral bileşimi bazı kil malzemelerinde önemli olabilir. Örneğin, kalsit ve pirit parçacıkları seramik killerde zararlı maddelerdir. Kuvars ve diğer aşındırma özelliğine sahip mineraller kağıt endüstrisinde kaplama boyası olarak kullanılan kaolinlerde zararlı maddelerdir.

Organik maddeler killerin içinde bulunabilir veya kil mineralleri parçacıklarında adsorbe edilmiş durumda olabilir. Bunların miktarı DTA ile kabaca hesaplanabilir. Organik malzemenin az miktarı bile geniş ölçüde boya etkisi yapabilir. Kil malzemesinde çözünebilen tuzların ve yer değiştiren iyonların varlığı büyük ölçüde killerin kullanım alanlarını etkiler. Bazı tuzlar kil taneciklerini birbirlerine yapıştırırlar, fakat bazı endüstriyel uygulamalarda taneciklerin birbirinden ayrı olmaları istenir. Kil malzemesinin plastisite, kuruma ve pişme özellikleri kil içinde bulunan yer değiştirebilen iyonlar tarafından değişime uğratılabilir. Kil malzemesinin özellikleri bazı çözünebilir tuzlar ve yer değiştirebilen iyonların varlığı ile açıklanabilir.

Doku da kil malzemesinin özelliklerine etki eden önemli bir faktördür. Killerde tanelerin tanelerle olan ilişkisi şeklinde ifade edilebilen doku, tane iriliğinin dağılışına, tanelerin şekline ve taneciklerin yönelmesine işaret eder. Tane iriliği seramikte, kağıt, kaplamada ve dolguda önemlidir ve tane iriliğinin dağılışındaki bir değişiklik kilin özelliklerine etki eder(Akıncı, 1968).

### 3.1. Killeri Tanıma Yolları

Killerin tanınmasında kullanılan ve son yıllarda geliştirilen yeni yöntemler şunlardır:  
**a)X-ışınları kırınımı:** Hızlı sonuç veren duyarlı bir yöntemdir. Bu yöntemle kil içindeki kil mineralleri ve kuvars, kalsit, pirit ve feldspat gibi yabancı maddeler belirlenebilir(Akıncı, 1968).

**b)Diferansiyel termal analiz (DTA):** Bir madde içinde bulunan ısısal değişimlerin belirlenmesi temeline dayanır. Kil malzemesi 1000 °C'a kadar düzenli olarak artan bir sıcaklıkla ısıtılır. Isıtma sırasında buharlaşma, kristallenme ve modifikasyon ile meydana gelen değişim, bozunma ve erime gibi dehidratasyon, oksidasyon reaksiyonları veya ısısal reaksiyonlar ve malzemede bulunan diğer elemanlara bağlı 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 da yapı suları yapıdan uzaklaşır. Bu durum, diferansiyel termal analiz ve termogravimetri ile incelenir. Kaolinitte kristal yapı 800-900 °C'a kadar bozulmaz. Buna ek olarak killerin ısıtılmasıyla asidik özellikler ortadan kalkar ve ayrıca sertlik de artarak bir büzülme ve gözeneklilik gözlenir. Her ne kadar suyun bıraktığı boşluk, büzülme dolayısıyla azalırsa da ortadan tamamen kalkmaz. Büzülme de, sertlik dolayısıyla bazı çatlaklar meydana gelmesine neden olur(Sanıgök, 1987).

**c)Elektron mikrografları:** Elektron mikroskoplarıyla yapılan çalışmalar sonucu kil minerallerinin çoğunun bunların tayinine yardımcı olacak morfolojik şekillere sahip olduğu bulunmuştur. Örneğin; kaolinitlerin hegzagonal şekli, alfa sepiolitlerin lifli şekilleri gibi. Elektron mikrograflarından bu şekillerin yardımıyla kil mineralinin türü tayin edilmektedir (Akıncı, 1968).

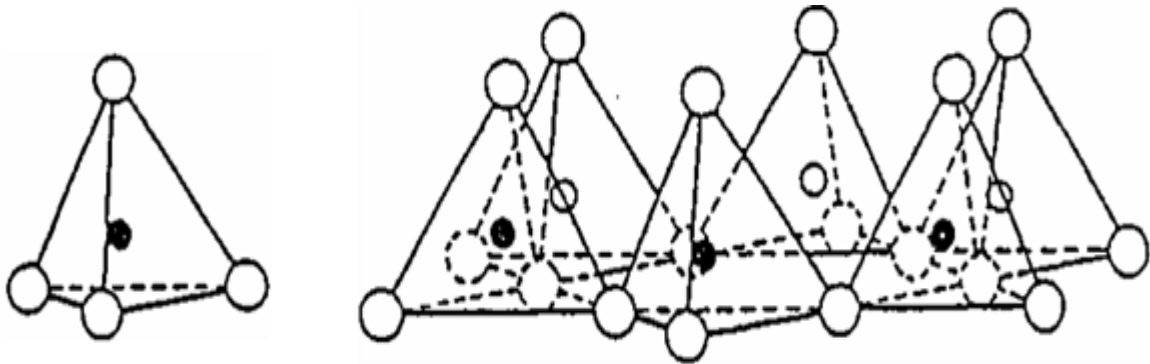
**d)Petrografik mikroskop:** Çok fazla kullanılmaz, fakat önemli bir yardımcı alettir(Akıncı, 1968).

**e)Boyama deneyleri:** Kaolinit gibi bazı kil minerallerinin düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip oldukları ve bu sebeple boyama deneylerinde az veya hiç renk vermedikleri tespit edilmiştir. Bunun yanında montmorillonit gibi yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip minerallerin benzidin ile renkli reaksiyonlar verdiği bulunmuştur(Akıncı, 1968).

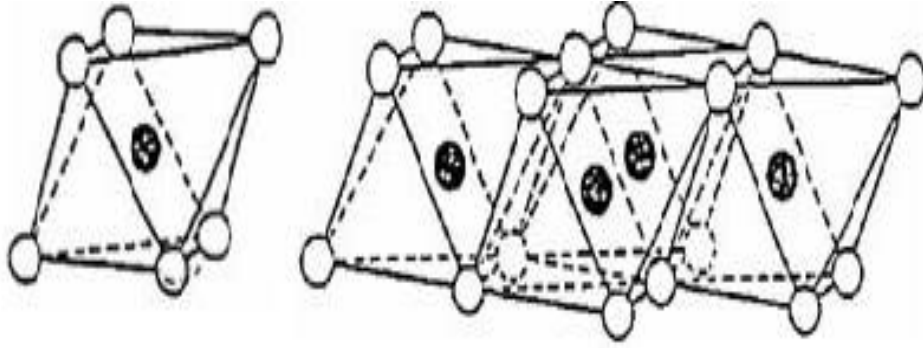
### 3.2. Kil Tabakalarının Düzenlenmesi

Kil mineralleri iki yapısal birimden oluşurlar. Bu birimlerden ilki, silika

tetrahedrallerdir. Silisyum atomu, köşelerdeki dört oksijenden (ya da yapının dengelenmesine gerek varsa hidroksitten) eşit uzaklıkta ve tetrahedralin ortasında yer alır. Silika tetrahedralleri, hegzagonal bir kristal kafes oluşturacak biçimde dizilirler(Şekil 3.1). Tekrarlanan tabakaların bileşimi  $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_4$  şeklindedir. Bu hegzagonalı oluşturan tetrahedrallerin tabanları aynı düzlem üzerindedir. Böylece en alta bir oksijen katmanı, onun üzerinde bir silisyum katmanı, onun üzerinde de her bir silisyum atomunun tam üzerinde bir hidroksit katmanı oluşmaktadır. İkinci birim ise birbirlerine yakın sıralanmış iki oksijen ya da hidroksit tabakasından oluşan ve bu iki tabakanın arasında oktahedral koordinasyonlu bir alüminyum, demir ya da magnezyum içeren yapıdır. Tek bir oktahedral yapıda 6 oksijen veya hidroksit grubu bulunmaktadır(Şekil 3.2). Yapıda alüminyum bulunduğu anda, olası boşlukların yalnızca  $2/3$ 'si doldurulmakta, böylece gipsit  $[\text{Al}(\text{OH})_6]$  yapısı oluşmaktadır. Magnezyum varlığında ise yapıdaki pozisyonların tümü dengelenmekte ve daha sağlam brüst  $[\text{Mg}_3(\text{OH})_6]$  yapısı oluşmaktadır. Ayrıca, kil minerallerinin amfibol yapısına benzer tipte olanlarında, bu silika tetrahedrallerinin çift zincir sistemi oluşturması da söz konusu olabilmektedir(Grim, 1968).

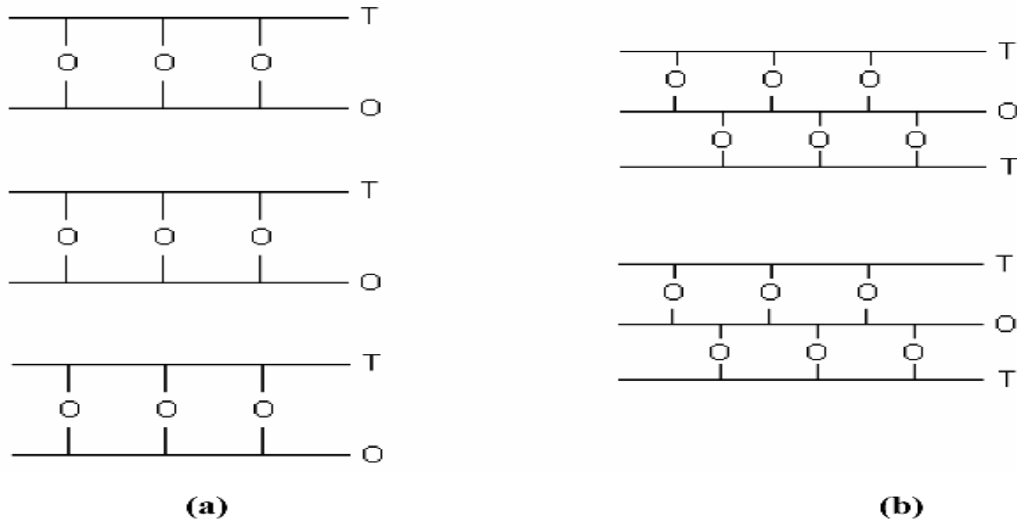


**Şekil 3.1.** (a) Tek bir silika tetrahedral yapısı, (b) Tetrahedral tabakadaki yapı, O: Oksijen  
●:Silisyum.



**Şekil 3.2.** (a) Tek bir oktahedral yapı, (b) Oktahedral tabakalardaki yapı, O: hidroksil  
● :Alüminyum, magnezyum.

Yukarıda değinilen dörtyüzlü ve sekizyüzlülerin oluşturduğu düzlemler farklı şekillerde üst üste gelerek kil minerallerini oluştururlar. Düzgün dörtyüzlülerin aynı düzlemde olmayan dördüncü oksijeni, sekizyüzlü tabaka tarafından ortaklanmıştır. Yani bu dördüncü oksijen atomu aynı zamanda sekizyüzlü tabakasına da aittir. Bunun sonucunda da bir veya iki düzgün dörtyüzlü tabaka bir sekizyüzlü tabakaya bağlanır. Böylece bir sekizyüzlü tabaka ile bir veya iki düzgün dörtyüzlü tabakadan oluşan yapıya birim tabaka denir. Kil minerallerinin çoğu bu birim tabakaların birbirleriyle paralel istiflenmesi sonucu oluşur. Her birim tabakanın yana doğru tekrarlanmasıyla tam bir birim oluşur. Referans kabul edeceğimiz bu birime, birim hücre denir. Birim hücreler başlıca iki türdür. Bunlardan birincisi, bir sekizyüzlü tabaka ile iki düzgün dörtyüzlü tabakadan oluşmuş iki tabakalı birim hücredir. Diğeri ise bir sekizyüzlü tabaka ile bir düzgün dörtyüzlü tabakadan oluşmuş iki tabakalı birim hücredir. Şekil 3.3'te bu birim hücreler görülmektedir.



**Şekil 3.3.** Birim hücreler, **(a)** 1:1 olarak bilinen; Tetrahedral : Oktahedral (T:O), **(b)** 2:1 olarak bilinen; Tetrahedral : Oktahedral : Tetrahedral (T:O:T), (Caine ve ark., 1999).

### 3.3. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

Kil mineralleri yapısal özelliklerine göre; amorf yapıda olanlar (allofan grubu), kristal yapıda olanlar (iki tabakalı ve üç tabakalı gruplar), karışık tabakalı olanlar (klorit grubu) ve zincir yapıları olanlar (atapuljit ve sepiyolit) şeklinde sınıflandırılırlar (Grim, 1968). Kil minerallerinin genel sınıflandırılması ise Çizelge 3.1'de verilmektedir.

#### 3.3.1. Amorf yapıdaki kil mineralleri

Amorf yapıda olan kil minerallerine örnek olarak kimyasal bileşimi  $xAl_2O_3ySiO_2zH_2O$  şeklinde gösterilen allofan grubu verilebilir. Allofanın bileşimindeki  $SiO_2/Al_2O_3$  oranı 0,5-1,8 arasındadır ve bu oranla ters orantılı olarak yapısındaki gibsit miktarı artmaktadır. Saf olduğu zaman renksiz ve saydam, yabancı madde karışığında ise rengi; mavi, yeşil, sarı ve kahverengidir (Grim, 1968).

**Çizelge 3.1.** Kil minerallerinin sınıflandırılması (Shichi ve Takagi, 2000)

Kil	İdeal bileşim $Mint(Mokt)(Mtetra)O1(OH)m \cdot nH_2O$	Tabaka tipi
1:1 Kaolinit grubu (birim formül başına yük yoğunluğu: ~0)		
Kaolinit	$(Al_2)(Si_2)O_5(OH)_4$	Dioktahedral
Halloysit	$(Al_2)(Si_2)O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$	Dioktahedral
1:1 Serpentin grubu (birim formül başına yük yoğunluğu: ~0)		
Serpentin	$(Mg_6)(Si_4)O_{10}(OH)_8$	Trioktahedral
2:1 Pirofillit grubu (birim formül başına yük yoğunluğu: ~0)		
Pirofillit	$(Al_2)(Si_2)O_{10}(OH)_2$	Dioktahedral
Talk	$(Mg_3)(Si_4)O_{10}(OH)_2$	Trioktahedral
2:1 Smektit grubu (birim formül başına yük yoğunluğu: ~0,2-0,6)		
Montmorilonit	$M_x(Al_{2-x}Mg_x)(Si_4)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	Dioktahedral
Beidelit	$M_x(Al_2)(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	Dioktahedral
Nontronit	$M_x(Fe_{2+3})(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	Dioktahedral
Saponit	$M_x(Mg_3)(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	Trioktahedral
Hektorit	$M_x(Mg_{3-x}Li_x)(Si_4)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	Trioktahedral
2:1 Vermikülit grubu (birim formül başına yük yoğunluğu: ~0,6-0,9)		
Dioktahedral vermikülit	$M_x(Al_{2-y}Fe_{4+3})(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	Dioktahedral
Trioktahedral vermikülit	$M_x(Mg_3)(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	Trioktahedral
2:1 Mika grubu (birim formül başına yük yoğunluğu: ~0,6-1)		
Mika (muskovit)	$K(Al_2)(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$	Dioktahedral
İllit	$K_x(Al_2)(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2$	Dioktahedral
Biotit	$K[(Mg, Fe_{2+})(Fe_{3+}, Al, Ti)](Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$	Trioktahedral
Kokeit	$[LiAl_2(OH)_6][(Al_2)(Si_3Al)O_{10}(OH)_2]$	Dioktahedral
2:1 Klorit grubu		
Klinoklor	$[Mg_2Al(OH)_6][(Mg_3)(Si_3Al)O_{10}(OH)_2]$	Trioktahedral
Şamosit	$[Fe_2Al(OH)_6][(Mg_3)(Si_3Al)O_{10}(OH)_2]$	Trioktahedral
2:1 Zincir yapılı olanlar		
Sepiyolit	$M_{+2} (x+y+2z)/2(Mg_{8-y-z}My_{+3} \square_z)(Si_{12-x}Mx_{+3})O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$	
Paligorskit	$M_{+2} (x-y+2z)/2(Mg_{5-y-z}My_{+3} \square_z)(Si_8-xMx_{+3})O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$	

Mint= yapıya giren metal iyonları; Mokt= oktahedral konumları işgal eden katyonlar; Mtetra= tetrahedral konumları işgal eden katyonlar.

### 3.3.2. Kristal yapıdaki kil mineralleri

Kristal yapıdaki kil mineralleri; iki tabakalı, üç tabakalı, karışık tabakalı ve zincir yapılı olmak üzere dört grupta toplanabilir.

(A) **İki tabakalı olanlar:** En çok bilinen iki tabakalı kil minerali kaolinittir. Kaolinitin kristal yapısı tabakalarının üst üste dizilmesinden oluşmakta ve her tabaka biri tetrahedral, diğeri oktahedral olmak üzere iki farklı yaprağın bileşimi ile meydana gelmektedir. Kaolinitin yapısal formülü  $Al_2Si_8O_{20}(OH)_{16}$  şeklinde olup kuramsal bileşimi %46,54  $SiO_2$ , %39,50  $Al_2O_3$  ve %13,96  $H_2O$  şeklindedir. Kaolinit kristal yapısına çok az sübstitüye grup kabul etmekte ve bu da alüminyumun yerine çok az miktarda demir veya titanın geçmesiyle olmaktadır(Grim, 1968).

(B) **Üç tabakalı olanlar:** Üç tabakalı kil mineralleri kendi aralarında genişleyen ve genişlemeyen kristal yapılı olmak üzere ikiye ayrılırlar.

(a) **Genişleyen kristal yapılı olanlar:** En çok bilinenleri montmorillonit ve bentonit mineralleridir. Montmorillonit ve bentonitler Bölüm 3.4'de detaylı olarak açıklanmaktadır.

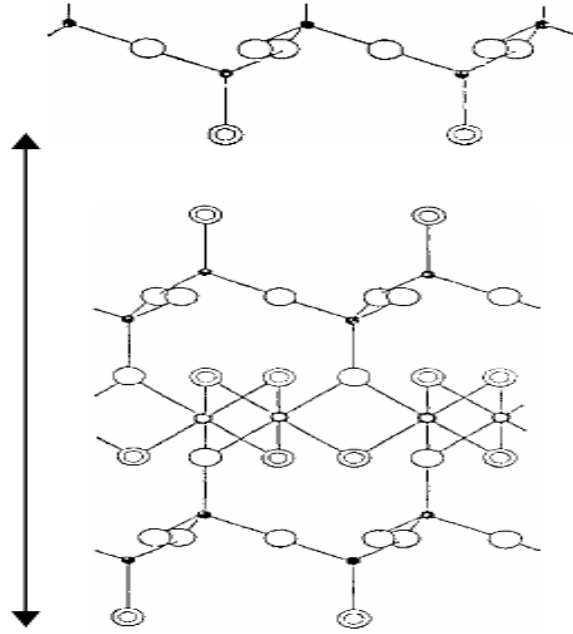
(b) **Genişlemeyen kristal yapılı olanlar:** Bu gruptaki killerin en yaygın olanı mikalara benzer yapıda olan illit grubu mineralleridir. İllitin yapısal formülü  $K_{1,6}Al_4(Si_{6,4}Al_{1,6})O_{20}(OH)_4$  şeklinde olup, yapısı dioktahedral [2:1 (T:O:T)] olarak bilinir. İllitin kimyasal ayrışmasında 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 en yaygın olarak bulunan kil mineralleridir(Grim, 1968).

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

(D)**Zincir yapılı olanlar:** Zincir yapıdaki kil minerallerinin en yaygın olanı sepiyolittir. Sepiyolit ayrıntılı olarak Bölüm 3.5'te açıklanmaktadır.

### 3.4. Montmorillonit ve Bentonit

$Al_4(Si_4O_{10})_2(OH)_4$  genel formülüyle gösterilen doğal montmorillonit kristali alttan ve üstten iki silika tabakası ile kuşatılmış bir gipsit tabakasından oluşan kristal ünitelerin (2:1) üst üste gelmesiyle meydana gelmiştir. Silis ve gipsit tabakaları oksijen atomuyla birbirine bağlanmıştır. Montmorillonitin birim hücre yapısı Şekil 3.4'te gösterilmektedir(Erdem, 2004).



Şekil 3.4. Montmorillonitin birim hücre yapısı.

Tabakaları Van der Waals bağlarıyla bir arada tutulur. Birimler arasındaki bağlar çok zayıf olduğundan aralarına su veya diğer polar moleküller kolaylıkla girebilirler(Caine ve ark., 1999).

En genel yer değiştirmeler  $Mg^{+2}$  ve  $Fe^{+3}$  kanyonları ile gerçekleşmekte olup;

$Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Li^{+}$  ve  $Cr^{3+}$  vb. katyonlar ise daha az yer değiştirirler. Yer değiştirmeler sonucu,  $Si^{4+}$  yerine  $Al^{3+}$  ve  $Al^{3+}$  yerine de  $Mg^{2+}$  'nin geçmesi, montmorillonit yapısında pozitif yük eksikliğine neden olur. Bu eksiklik,  $OH^{-}$  yerine  $O^{2-}$  geçmesi veya oktahedral tabakalar içinde fazla sayıda katyon girmesiyle dengelenebilir. Bu iyonlar kil yapısına zayıf olarak tutundukları için iyonlarla hemen yer değiştirebilirler. Bu yüzden montmorillonit kilinin, iyon değişim kapasitesi oldukça yüksektir(yaklaşık  $0,9 \text{ mek g}^{-1}$ )(Erdem, 2004; Sarıiz ve Nuhoglu, 1992).

Montmorillonitte;  $Al^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  ile yer değiştirirse sosenit, demir ile yer değiştirirse nontronit,  $Mg^{+2}$  ile yer değiştirirse hektorit oluşur. Hektorit aynı zamanda lityum da içermektedir (Kayıkçı 1989). Böylece montmorillonit miktarı yüksek olan killer içerdikleri değişebilir katyonların doğasına bağlı olarak önemli miktarlarda şişme veya büzülme gösterirler (Yalçın, 1997). Şişme özelliği  $200^{\circ}C$ 'ye kadar korunabilir. Bentonitler, içerdikleri montmorillonit minerallerinin özelliğine göre su ile az veya çok şişerler. Örneğin; sodyum bentonitleri, kalsiyum bentonitlerine oranla daha fazla şişme özelliği gösterirler. Montmorillonitin birim tabakaları arasında polar veya iyonik yapıya sahip olan organik bileşikler de girebilir. Organik bileşiklerin adsorpsiyonu sonucu organo-montmorillonit kompleksi oluşur. Bu komplekste düzgün bölgelerin ve aralıkların oluşması, adsorbe edilen organik moleküllerin büyüklüğüne bağlıdır. Bu komplekslerin katalizör olarak önemli kullanım alanları vardır. Montmorillonit grubu minerallerinin diğer minerallerle karışımına ve bunların özelliklerini bozmadan yer değiştirmiş olanlarına bentonit; zamanla yatak değiştirerek başka yabancı maddelerle bir havzada tabakalar halinde çökelmiş olanlarına ise bentonitik kil denir. Kimya kaynaklarında montmorillonit yerine bentonit adı da kullanılmaktadır. Oysa bentonit bir kayanın adı olup kaynağı volkanik küllerdir. Bir bentonitin koloidal çözeltisi ile bir montmorillonitin koloidal çözeltisi birbirinin aynıdır. Ancak bentonit bir mineral adı değil bir kayanın adıdır. Mineral adı ise montmorillonittir(Zeytinbaş, 2003).

Bentonit partikülleri tamamen veya kısmen koloidal boyutlara sahip olduğundan su içinde uzun süre süspansiyon halinde kalabilirler. Şişen bentonitlerin sulu süspansiyonlarında pH değeri 8,5-9,5; şişmeyen bentonitlerde ise 4-7 arasındadır. Şişen

bentonitler kuru iken gri, koyu gri, yeşil ve krem rengindedir. Şişmeyen bentonitler ise gri, mavi, yeşil, kırmızı ve kahverenginin farklı tonlarındaki renklerde olabilirler. Saf beyaz bentonitlere çok az rastlanmaktadır. Bentonitlerin ayırt edici özellikleri; suya karşı duyarlı olmaları, kolay çözünüp dağılmaları ve hacimce genleşmeleri, bazik süspansiyonlar oluşturmaları, örneğin; benzidin ile lacivert renk vermeleridir (Tetik, 2001; Albayrak, 1990).

Ticari amaçlar için kullanılacak bentonitlerin değerlendirilmesinde onların kimyasal bileşiminden daha çok fiziksel özellikleri önemlidir. Ticari bentonitler  $H_2SO_4$ 'e karşı gösterdikleri reaksiyona göre dört gruba ayrılırlar:

- 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).

### 3.4.1. Bentonit yataklarının oluşumu

Feldispatların asidik ortamda bozunmasından kaolinit minerali, bazik ortamda bozunmasından ise montmorillonit minerali oluşur. Feldispatların asit eriyiklerinin kaolinleşmesi sırasında devamlı olarak alkali iyonlarının açığa çıkması, bu eriyiklerin zamanla bazik özellik kazanmasına, sonuçta kaolinitin yanında montmorillonitlerin oluşmasına yol açmaktadır. Kaolin ve killerin genellikle bir miktar montmorillonit içermelerinin sebebi budur. Yüksek  $p^H$ lı bazik eriyiklerin ve buna bağlı olarak montmorillonit ve bentonit oluşumunun başka sebepleri de vardır. Bu durum gözönüne alınarak bentonit yataklarını aşağıdaki gibi üç bölüme ayırmak olasıdır(Seyhan, 1972). Bunlar; volkanik oluşumlu bentonit yatakları, magmatik (hidrotermal) bentonit yatakları ve

sedimenter bentonitik kil yataklarıdır. Volkanik oluşumlu bentonit yatakları, magmatik (hidrotermal) bentonit yatakları ve sedimenter bentonitik kil yataklarıdır.

**(a) Volkanik oluşumlu bentonit yatakları:** Camsı volkanik malzeme içinde, volkanik küllerde ve türlerde, yeşil kayaçlarda ve özellikle bazik kayaçlarda ve gabroid tüflerde sirküle eden suların pH'sı oldukça yüksektir. Bu yeraltı ve yerüstü suları özellikle volkanik olaylar sırasında daha sıcak ve daha aktiftir. Bazik tuf ve volkanik küllerde çok ince halde bulunan feldispatların bu eriyiklerde bozularak montmorillonite dönüşmeleri bentonit oluşumunun en yaygın şeklidir. Abroit türlerinin volkanik olaylar sırasında meydana gelen kapalı havzalarda çökmesi ve montmorillonit grubu minerallere dönüşmesi tabakalı volkano-sedimenter bentonit yataklarının oluşmasına yol açar. Dış etkilere bağlı yataklar ise kalınlığı birkaç metreyi bulan örtüler halindedir. Bu bentonitler montmorillonit grubu mineraller yanında, mika, feldispat ve az kuvars içerirler. Volkanik oluşumlu veya dış etkilere bağlı bentonit yatakları bazı hallerde nispeten daha asidik özellikteki andezit, dasit, trakit, riyolit ve liparitler üzerinde de oluşabilir(Seyhan, 1972).

**(b) Magmatik (hidrotermal) bentonit yatakları:** Derinlerde ayrışmakta olan bir magmaya bağlı olarak oluşan hidrotermal eriyiklerin çeşitli reaksiyonlar sonucu alkali elementler bakımından zenginleşerek bazik özellik kazandıkları sık sık görülür. Bu bazik eriyiklerin etkisinde kalan feldispatlar montmorillonite dönüşerek damar ve filon halindeki bentonit yataklarını oluştururlar. Asidik ve bazik kayaç kontaktında yükselen asidik hidrotermal eriyikler ise, kaolin ve bentonit yataklarının birarada oluşumuna da yol açabilirler(Seyhan, 1972).

**(c) Sedimenter bentonitik kil yatakları:** Gerek volkanik olaylar sırasında, gerekse daha sonra dış etkiler sonucunda volkanik kül, tuf, piroplastik camsı malzeme, bazik gabroit tuf, yeşil kayaçlar, liparit, riyolit ve andezitlerden oluşan bentonitler, aşınma ve taşınma olayları sonucu tatlı su havzalarına ulaşır buralarda sendimentasyona uğrayabilirler. Bu yatak değiştirme sırasında bentonitler yapılarındaki bazı yabancı maddelerden kurtulup, bazı yeni özellikler kazanarak bentonitik killere dönüşürler. Sedimenter bentonitik killer ve volkanikpost-volkanik değişime bağlı olarak oluşan bentonitler doğada en yaygın olan yatakları meydana getirirler(Seyhan, 1972).

### 3.4.2. Bentonitin Kullanım Alanları

Bentonit endüstride çeşitli kullanım alanları olan birçok ticari ürünün bileşenidir. Bentonitin başlıca kullanım alanları kısaca şunlardır:

1) **Döküm endüstrisi:** Bentonitin kolloidal özelliği ve yüksek plastisitesi nedeniyle katıldığı kuma bağlayıcı özellik kazandırmasından dolayı en çok kullanıldığı yerlerden birisi döküm endüstrisidir.

2) **Petrol endüstrisi:** Bentonitin en çok kullanıldığı bir diğer endüstri alanıdır. Bu alanda bentonit başlıca sondaj çamuru, alkilleme ve izomerizasyon gibi reaksiyonlarda katalizör ve ağartıcı adsorban olarak kullanılmaktadır. Ayrıca kükürtün, katalizör zehiri olabilecek zararlı elementlerin, istenmeyen asfaltitlerin ve reçinemi maddelerin petrol ürünlerinden uzaklaştırılmasında, petrol stoklarında kalan asitin nötralize edilmesinde ve arıtım işlemlerinde suyun giderilmesinde de bentonit kullanılmaktadır.

3) **Gıda endüstrisi:** Şarap, likör, bira, meyva suları ve sirkeye bulanıklık veren bazı yabancı maddelerin giderilmesinde bentonitler kullanılmaktadır. Ayrıca bentonitler şarapta bulunan demir içeriğini de düşürür. Negatif yüklü kil tanecikleri bulanıklık veren maddelerle birleşerek çöker ve çözelti berraklaşır. Şarap endüstrisinde kullanılan bentonitin sodyum bentoniti olması ve yapısında demirin çok az olması gerekir. Şeker kamışının renginin giderilmesinde, saflaştırılmasında ve berraklaştırılmasında, yağların ağartılmasında, nötralleştirilmesinde, su ve kokularının giderilmesinde yine bentonitler kullanılmaktadır.

4) **Seramik endüstrisi:** Bentonit seramik hamurunun plastisitesini arttırarak çalışma kolaylığı sağlamaktadır. Seramik çamurunun homojen karışmasını sağlar, kuruma çatlaklarını ve seramiğin piştikten sonraki kırılgenliğini azaltır.

5) **Çimento üretimi:** Portland çimentosuna %1-2 oranında bentonit eklenmesi, beton ve çimento harçlarının çalışılabilme özelliğini arttırarak, homojenliği sağlar, hava ve su geçirme özelliğini ve betonun dayanımını arttırır ve donma zamanını azaltır.

6) **Boya ve mürekkep üretimi:** Bentonitler inert dolgu maddesi olarak hem yağ esaslı hem de su-esaslı boyalarda kullanılmaktadır. Bu amaçla bentonitin süspansiyon, koyulaştırıcı ve emülsiyon yapıcı etkisinden yararlanılmaktadır.

7) **Kağıt endüstrisi:** Bu alanda dolgu maddesi olarak kaolinit kullanılmakla birlikte kağıt hamuru harcına %1 bentonit katılması, zift, katran, yağlar ve reçinemsı maddelerin toplanmasını önleyici etki yapmaktadır. Ayrıca eski gazete kağıtlarının mürekkeplerinin giderilmesinde, bentonit adsorban olarak kullanılmaktadır.

8) **İlaç, farmasotik ve kozmetik endüstrisi:** Bentonitler; morfin, kokain ve nikotin toksisitesinde antidotal etki gösterirler, radyolojik ölçümler için kullanılan BaSO<sub>4</sub> süspansiyonlarını iyileştirirler ve vitamin derişimlerinin hazırlanmasında ve saflaştırılmasında kullanılırlar. Ayrıca bazı antibiyotiklerin kararlılığını arttırmada, diş macunlarında, mantar ilaçlarında ve pestisitlerde bentonit etkindir.

9) **Temizlik malzemeleri üretimi:** Bentonitler, karbon partiküllerine olan ilgileri, emülsiyon ve dispersiyon yapıcı olmaları ve deterjan etkileri nedeniyle sabunlarda kullanılmaktadırlar.

10) **Lastik ve kauçuk üretimi:** Bentonitik killer kalınlaştırma ve stabilize etme amacıyla latekse katkı maddesi olarak katılmalarının yanısıra kauçuk esaslı boyalarda ve kauçuk yapıştırıcılarda emülsiyon stabilizatörü olarak kullanılmaktadırlar.

11) **Yangın söndürücü olarak:** Bentonitin yapısında su tutma özelliğinden yangın söndürücülerde yararlanılmaktadır.

12) **Yapıştırıcı üretimi:** Bentonitler yüksek dispersiyon ve süspansiyon özellikleri nedeniyle lateks ve asfaltit gibi maddeler için üretilen bazı yapıştırıcılarda kullanılmaktadır.

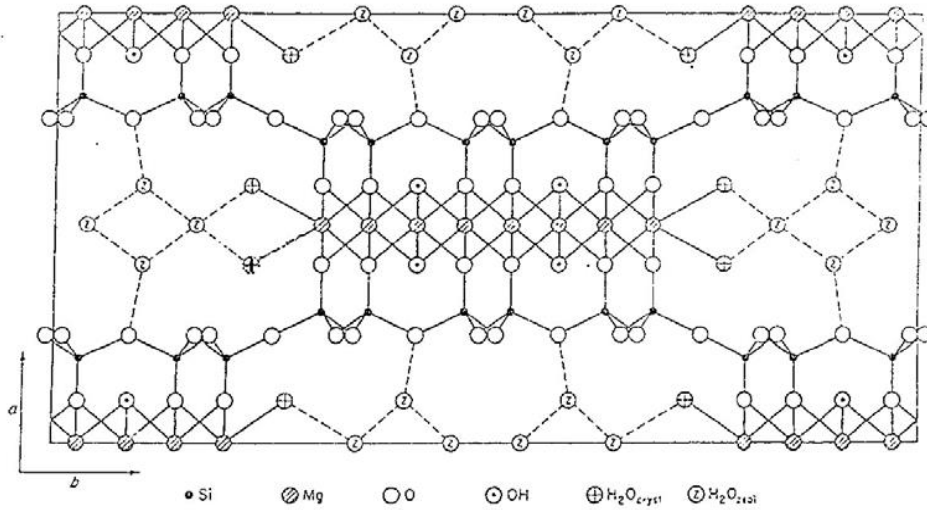
13) **Su arıtımı:** Bentonitler dispersiyon ve sorpsiyon özellikleri nedeniyle endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılmaktadır.

14) **Tarım ve hayvancılıkta:** Bentonitler adsorplama, su tutma ve bitki besinlerini tutma özellikleri bakımından bitkiler için kullanılan topraklarda tercih edilirler. Ayrıca bentonitler peletlenmiş hayvan besinlerinde bağlayıcı ve ıslak-lapa tipi hayvan yiyeceklerinde süspansiyon yapıcı madde olarak ve ayrıca hayvan altlığı ve koku giderici olarak da kullanılmaktadır.

15) **Radyoaktif atıkların arıtımı:** Yüksek kasyon değişim kapasitelerinden dolayı bentonitik killer bir deri hastalığına sebep olan <sup>137</sup>Cs ve sütün bozulmasına yol açan, kemik ve dokularda birikmeye yol açan <sup>90</sup>Sr izotoplarının Uzaklaştırılmasında kullanılmaktadırlar (Albayrak, 1990).

### 3.5. Sepiyolit

[Si<sub>12</sub>Mg<sub>8</sub>O<sub>30</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O] formülü ile ifade edilen fillosilikatlar grubuna ait, magnezyum hidrosilikattan oluşan doğal bir kil mineralidir. Sepiyolit, tetrahedral ve oktahedral oksit tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve sepiyolit lif eksenini boyunca uzanan kanal boşluklarına sahiptir (Sabah ve Çelik, 1998). Kanallar zeolitik su ile doludur. Her blok iki tetrahedral silika tabakası arasında yer alan üç oktahedral tabakadan oluşmuştur. Bu oktahedral tabakalarda, oksijen atomları tarafından oktahedral düzenlemede çevrelenmiş, iki farklı yapısal durumda bulunan Mg<sup>2+</sup> iyonları yer almaktadır. Blok uçlarındaki Mg<sup>2+</sup> iyonları iki su molekülü oksijenine, blok içindeki Mg<sup>2+</sup> iyonları ise iki hidroksit grubu oksijenine bağlıdır (Şekil 3.5)(Grim, 1968).



Şekil 3.5. Sepiyolit birim hücre yapısı(Brauner ve Preisinger).

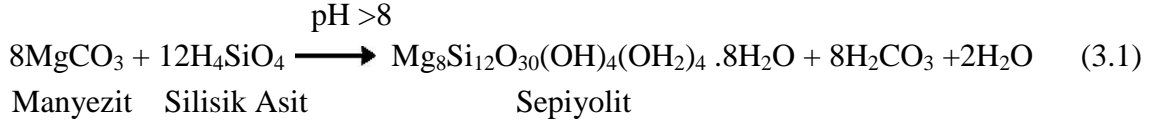
Her ne kadar Mg sepiyoliti en yaygın tür olsa da diğer sepiyolit türleri de vardır. Çeşitli sepiyolitler için hesaplanmış kimyasal formüllerin birçoğu, tetrahedral tabakadaki Si<sup>4+</sup> iyonunun, Al<sup>3+</sup> veya Fe<sup>3+</sup> iyonlarıyla yer değiştirdiğini göstermektedir. Bu durumda Si<sup>4+</sup> iyonunun bir kısmı Fe<sup>3+</sup> ile yer değiştirdiğinde oluşan elektriksel yük kaybı Mg<sup>2+</sup>'nin bir kısmının tetrahedral tabakadaki Fe ile yer değiştirmesiyle dengelenmekte ve diğer sepiyolit türleri oluşmaktadır(Tetik, 2001).

Kil minerallerinin iç yapıları ve kimyasal bileşimleri baz alınarak yapılan sınıflandırmaya göre sepiyolit, kristalin killerin zincir yapılı olan grubuna aittir. Zincir yapısına sahip minerallerin kristal yapılarında üç tür aktif soğurma merkezi bulunmaktadır. Bunlar;

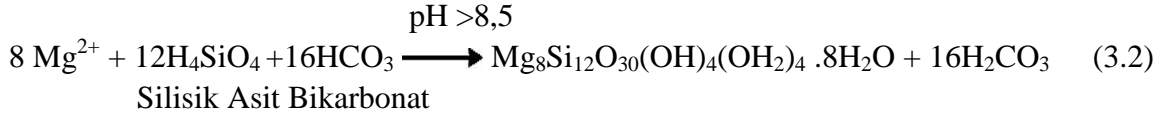
- 1) **Tetrahedral silika tabakasındaki oksijen atomları**: Bu minerallerin tetrahedral tabakalarındaki düşük izomorfik değişimlerden dolayı oksijen atomları zayıf elektron taşıyıcısıdır ve dolayısıyla bunların adsorbe türlerle etkileşimi de zayıftır.
- 2) **Mg<sup>2+</sup> iyonları ile koordine olmuş su molekülleri (her Mg<sup>2+</sup> iyonu için iki H<sub>2</sub>O molekülü)**: Bunlar, adsorplanan türlerle hidrojen bağları oluşturabilirler.
- 3) **Lif eksenine boyunca uzanan Si-OH grupları**: Bunlar tetrahedral tabakanın dış yüzeylerinde Si-O-Si bağlarının kırılması sonucu oluşurlar. Söz konusu kırılmadan doğan artı yük, bir proton veya bir hidroksit molekülü ile bağlanarak yükünü nötrleştirir. Bu gruplar, lif eksenine boyunca 5 Å aralıklarla dizilim gösterir ve bunların sıklığı, kristallerin doğal yapısı ve liflerin boyutları ile ilişkilidir. Bu Si-OH grupları, sepiyolit dış yüzeyinde adsorplanan moleküllerle etkileşime girebilir ve belirli organik reaktifler ile kovalent bağ oluşturma yeteneğine sahiptir.

Sepiyolit kendine özgü yapısından dolayı son derece yüksek bir adsorpsiyon özelliğine sahiptir ve kendi kütlelerinin 200–250 katı kadar su tutabilir. 300°C'nin üzerine ısıtıldığında, yapısal değişikliklere ve gözeneklerin tahrip olmasına bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesi azalır ve dolayısıyla sepiyolit genişleme özelliği yoktur, denilebilir. Sepiyolit, genellikle su ve amonyak gibi polar moleküller ile polar olmayan bileşikler ve daha az miktarlarda da metil ve etil alkollerini adsorplayabilmektedir. Ancak, polar olmayan bileşiklerin adsorpsiyonu dış yüzeylerle sınırlı olup, tutulan molekülün boyutuna ve şekline bağlıdır (Sabah ve Çelik, 1998).

Sepiyoliti oluşturan ana kayanın magnezyum içeren serpantin veya serpantinit olduğu sanılmaktadır. Bunların içinde damarlar halinde bulunan MgCO<sub>3</sub> tamamen kara veya bataklik koşullarında bozunarak SiO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O ile birleşir. Bu şekilde oluşmuş magnezyum hidrosilikat bir sepiyolittir. Bu tür sepiyolit, elle kullanılabilir ve madeni kesicilerle işlenebilecek sertlikte ve homojenliktedir. Bu tip sepiyolitlere, α-sepiyolit veya lületaşı denir.



Eğer MgO, çok sığ bir bataklık ortamında yine magnezyum hidrosilikata dönüşerek çökeliyorsa, lületaşı gibi katı kütleler yerine, tabakalı kil oluşur. Bunlara ise sedimenter sepiyolit veya daha doğru bir ifadeyle, sepiyolitik kil denir. Bunlar, β-sepiyolit diye anılırlar (Yüksel, 2000; Sabah ve Çelik, 1998).



Lületaşı ile sepiyolitik kil arasında şu önemli farklılıklar vardır:

- 1) Lületaşı suda yüzer. Sepiyolitik kil suya gömülür ve suda kolayca dağılır.
- 2) Lületaşının yapısındaki SiO<sub>2</sub> ve MgO miktarı, sepiyotik kildekinden çok daha fazladır.
- 3) Sepiyolitik kildeki yüzde oranı düşmüş olan SiO<sub>2</sub> ve MgO'in yerini, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CaO aynı oranda artarak almaktadır. İşte bunlardan dolayı, sepiyolitın ateş kaybı, lületaşından çok daha fazladır. Kil minerallerinden oluşan sert lületaşı, bir yarı kıymetli taş; aynı veya çok yakın bileşimdeki sepiyolitik kil ise, endüstriyel madenler grubundan bir kil olarak da bilinir. Sepiyolitik kil dünyada en çok İspanya'da bulunur. Az miktarlarda Çin'de, ABD'de ve Türkiye'de de bu tür kile rastlanır. Bu sedimenter birimlerin %50'den fazlası sepiyolitik kil, %3 ile 7'si organik maddedir. Sepiyolitik kil ve organik maddelerin hepsi kütleinin %100'nü oluşturmuyorsa, tamamlayıcı olarak Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CaO gibi bileşikler yapıya artarak girer ve kalite de o oranda düşer. Kaygan görümlü, ince taneli, toprağımsı bir yapıya sahip tabakalı sepiyolit, genellikle beyaz, krem, gri veya pembe renkli ve ayrıca organik madde içeriğine bağlı olarak, koyu kahverengi ve siyahımsı da olabilir (Sabah ve Çelik 1998). Bunlar; yüzeye yakın yataklar halinde çökelmiştir. Ham haldeyken %45 su içerirler; güneşte kurutulunca bu oran %30'a düşer. Daha sonra sepiyolit 700 °C'ye kadar ısıtılarak, nem %12'ye kadar indirilebilir.

Bu şekilde elde edilen kil, çeşitli özelliklerine bağlı olarak ayrılıp paketlenir ve pazarlanırlar (Yüksel, 2000).

### 3.5.1. Sepiyolitın kullanım alanları

Sepiyolitın endüstriyel kullanımlar için değerlendirilmesinde, kimyasal bileşiminden daha çok fiziksel özellikleri önemlidir. Sepiyolitte aranan koşullar endüstriyel uygulama alanlarına bağlı olarak değişmektedir. Sepiyolitın sahip olduğu sorptif, reolojik ve katalitik özelliklerinden dolayı çok geniş kullanım alanları bulunmaktadır. Büyük yüzey alanı, mekanik dayanıklılığı ve ısısal duyarlılığından dolayı son zamanlarda sepiyolit partikülleri, katalizör taşıyıcısı olarak smektit ve kaolin grubu minerallere tercih edilmektedir. Hidrojenasyon, desülfürizasyon, dimetilizasyon, etanolden bütadien ve metanolden hidrokarbon eldesi gibi birçok katalitik proseste Co, Ni, Fe, Cu, Mo, W, Al ve Mg'un katalitik destekleyicisi olarak sepiyolit kullanılmaktadır. Sepiyolitın katalitik uygulamaları arasında alkenlerdeki C=C bağlarının hidrojenasyonu, otomobil egzozları ve fabrika bacaları için katalitik seramik filtre üretimi, etanolden butadien, metanolden hidrokarbon üretimleri ve sıvı yakıtların hidrojenasyonu sayılabilir.

Sepiyolit, su veya diğer sıvılarla, düşük derişimlerde, yüksek viskoziteli ve duyarlı süspansiyonlar oluşturur. Sepiyolitten yapılan süspansiyonlar genellikle kozmetik, yapıştırıcı ve gübre üretiminde kalınlaştırıcı olarak kullanılırlar.

Sepiyolit ayrıca, diğer killere göre tuzlu ortamlara daha duyarlıdır ve bu nedenle özellikle petrol sondajlarında çamur malzemesi görevi görürler. Sepiyolit, pH= 8'e kadar özelliklerini korur, ancak pH= 9'un üstündeki koşullarda peptizasyon viskozitede ani bir düşüşe neden olur.

Sepiyolit; reolojik özelliklerine göre, çözelti kalınlaştırıcı ve tiksotropik özellikleri nedeniyle boya, asfalt kaplamaları, gres yağı ve kozmetik ürünlerde, yüksek elektrolit derişimi ve sıcaklığa sahip derin sondajlarda çamur malzemesi olarak, tarımda toprak düzenleyicisi olarak; tohum kaplama ve gübre süspansiyonlarında, haşere ve böcek ilaçları taşıyıcısı olarak, bağlayıcı özelliğinden dolayı eczacılıkta ve katalizör taşıyıcı pelet ve tablet

olarak, kağıt, mukavva, filtre ve duvar kağıdı ve kauçuk endüstrilerinde dolgu maddesi olarak, tuğla ve seramik ürünlerinde ve deterjan endüstrisinde sıklıkla kullanılmaktadır.

Ayrıca besicilikte yemle karıştırıldığında verim artışı sağlanmakta ve hayvanlarda amonyum dengesini denetlemektedir. Yine son zamanlarda, atık ve sulardan biyogaz üretiminde metanojenik bakteri taşıyıcı ya da biyoreaktör olarak kullanımı geliştirilmiştir. Lifsi yapıda olması, buna karşılık kanserojen etkisinin olmaması, asbest yerine kullanılmasını da gündeme getirmiştir. Sepiyolitik killerin diğer kullanım alanları ise; füze ve diğer uzay araçlarının yalıtımı, iyon değiştirici olarak, hafif yapı malzemesi üretiminde, ülserle karşı ilaç yapımı, asbestsiz fren balatası üretimi ve kaplanmış ark kaynak elektrotlarıdır(Gingell, 2000).

### 3.6. Killerin Modifikasyonu

Kil mineralleri toprakta bol miktarlarda bulunurlar ve yüksek katyon değişim kapasitesine sahiptirler. Bu yüzden iç ve dış yüzeylerinin içine organik ya da inorganik moleküller girebilir(Lee ve ark., 2004).

Modifikasyon, çeşitli yollarla adsorban yüzeyinin özelliklerinin değiştirilmesi olarak tanımlanabilir. Yüzey modifikasyonu termal (ısı işlem), hidrotermal ve kimyasal yolla olmak üzere üç grupta incelenebilir. Adsorbent yüzeyinin kimyasal bileşiminde meydana gelen değişiklikler kimyasal modifikasyon olarak adlandırılır.

Modifikasyon ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. Silikajelin yüzey özelliklerini modifiye etmenin en basit yollarından biri yüzeyini kısmen veya tamamen dehidroksilasyonlamak olduğu bulunmuştur(Tekin, 2004).

Doğal killer apolar ve iyonik olmayan organik bileşikler için etkili adsorban değildirler. Doğal killerin  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$  gibi değişebilen inorganik katyonları suda kuvvetli bir şekilde hidratlaşırlar ve kil yüzeyine hidrofilik bir özellik kazandırır. İnorganik katyonların uzun alkil zincirli organik hidrokarbonlarla yer değiştirmesi, organofilik karakterli organo-killeri oluşturur. Organik katyonun alkil grupları tabakalar arasına bağlanır. Killerin modifikasyonu için kullanılan bileşiklerden en yaygın olanları;

tetrametil amonyum, hegzadesiltrimetil amonyum, dodesiltrimetil amonyum, benziltrimetil amonyum ve tetrametilfenil amonyum bileşikleridir(Jaynes ve Vance, 1999).

Hidratize alkil katyonlarının yer değiştirmesi kil tabakalarının yüzey özelliklerini hidrofilikten hidrofobiğe dönüştürmekte ve bunları nötral hidrofobik bileşikler için mükemmel adsorban haline getirmektedir(Jiang ve Zeng, 2003; Bonczek ve ark., 2002).

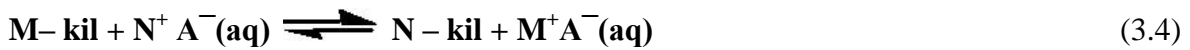
Organokiller, polimer-kil nanokompozitleri, yeraltı sularındaki organik kirliliklerin adsorbanları, kaplamalar ve boyalar gibi son zamanlardaki uygulamalarla daha çok dikkat çekmektedir(Fu ve Qutubuddin, 2005).

### 3.7. Katyon Değişim Kapasitesi (KDK)

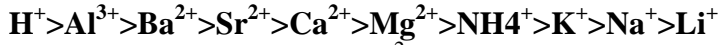
Katyon değişimi ilk kez Thompson ve Roy (1850), tarafından incelenmiştir. Araştırmacılar çalışmalarında, toprakların amonyakla karıştırılıp su ile özütlendikten sonra amonyağın büyük bir kısmının geride kaldığını bulmuşlar ve topraklarda katyon değişiminin silikat bileşikleriyle ilişkili olduğunu göstermişlerdir. İzomorfik yer değiştirmeler düşük değerlikli bir katyonun, daha büyük değerlikli bir katyon ile yer değiştirmesini gerektirir. Burada yapı negatif yüklüdür ve bu yük eksikliği, bazı  $M^+$  katyonlarının yapıya dıştan adsorpsiyonu ile karşılanmaktadır.  $M^+$  tipi katyonları adsorplamış kil, M-kil şeklinde gösterilebilir. Kil suda aşağıdaki gibi bir miktar iyonlaşır.



$M^+$  katyonunun,  $N^+$  gibi diğer bazı katyonlarla yer değiştirmesi olasıdır. Kilin, NA gibi bir  $N^+$  tuzu çözeltisi ile reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilebilir.



$N^+$  ile yer değiştiren  $M^+$ 'nın miktarı kullanılan NA çözeltilisinin derişimine,  $M^+$  ve  $N^+$  katyonlarının boyutlarına, her iki katyonun değerliklerine ve MA ürününün çözünlüğüne bağlıdır. Değişim tepkimeleri tersinir, stokiyometrik ve difüzyon denetimlidir. Hemen hemen bütün iyon değişim süreçleri adsorpsiyon veya desorpsiyonun eşliğinde yürür. 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 gerçekteşemez. Eğer kil üzerinde adsorplanmış  $Ca^{2+}$ 'nin NaCl çözeltilisi kullanılarak  $Na^+$  ile yer değiştirmesi istenirse, oldukça derişik bir NaCl çözeltilisi kullanılması gerekir. Diğer taraftan, eğer kil üzerinde  $Na^+$  adsorplanmışsa, seyreltik bir  $CaCl_2$  kullanılarak  $Na^+$ 'nın  $Ca^{2+}$  ile yer değiştirmesi sağlanabilir. Killerde en yaygın değişebilir katyonlar;  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $H^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$  ve  $Na^+$ , anyonlar ise;  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $PO_4^{3-}$  ve  $NO_3^-$ 'dir. Bir katyonun diğeriyle değişimi "katyon değişim" veya "baz değişimi" olarak bilinir. Bu yolla adsorplanacak veya değişecek katyonun miktarı "katyon değişim kapasitesi" olarak adlandırılır (Albayrak, 1990). Katyon değişim kapasitesi (KDK), 100 g mineralin adsorpladığı katyonun miliekivalent (mek/100 g)'ı olarak ifade edilir.

### **Killerde katyon değişimin nedenleri şöyle özetlenebilir:**

- 1) Silika-alümina birimlerinin kenarlarındaki kırık bağlar, değişebilir katyonlarla dengelenmiş olan doyurulmamış yükler oluştururlar. Tanecik boyutu küçüldükçe kırık bağ sayısı ve buna bağlı olarak KDK artar.
- 2) Örgü içi yer değiştirme ile örgü içinde dengelenmemiş yüklerin çoğu adsorplanmış katyonlarla dengelenmiştir.
- 3) Açıktaki hidroksitlerin hidrojeni değişebilir katyonlarla yer değiştirebilir (Sabah ve elik, 1998).

Katyon değişimi kilin doğasına, katyonların özellik ve derişimine, ortamda bulunan anyonların özellik ve derişimlerine, tanecik boyutuna, sıcaklığa ve ortamın pH'sına bağlıdır. İyonun değerliği arttıkça yer değiştirme gücü de artar. Örneğin; hidrojen iyonunun, +2 veya

+3 değerlikli iyonlarla, iyon yarıçapı büyüdükçe yer değiştirmesi kolaylaşır. Çözeltide bulunan anyonun durumu da katyonun yer değiştirmesini etkiler. Eğer anyon kil tarafından kolayca tutulursa, katyonun da kil tarafından tutulmasının artacağı beklenir. Katyon değişiminin büyük kısmı kırık bağlardan kaynaklanan kaolinit ve illit gibi minerallerde, doğal olarak tanecik boyutunun küçülmesiyle KDK'da bir artma gözlenir. Smektit türü killerde ise tanecik boyutunun değişmesi KDK'yı fazla etkilemez. Sıcaklığın KDK üzerine etkisi genelde azdır. Sıcaklık arttıkça genel olarak KDK azalır ama azalma tekdüze değildir. Ortam pH'ının azalması ile KDK'nın arttığı bulunmuştur(Albayrak 1990).

Sepiyolit ve diğer kil minerallerinin nötr ortamda belirlenen KDK değerleri Çizelge 3.2'de verilmektedir. Katyon değişim kapasitesi,  $Si^{4+}$  iyonunun üç değerlikli katyonlarla yer değiştirmesi sonucu açığa çıkan ve büyük ölçüde kristal içi yer değiştirmelerle dengelenmeye çalışılan elektriksel yükün telafi edilmesi gereksinimine ve lif kenarlarındaki kırılmış bağların varlığına dayalıdır. Söz konusu kırılmış kimyasal bağlar, özellikle daha iyi kristalin formlar gösteren sepiyolitlerde, KDK'nin en önemli etkenidir.

Sepiyolit içerdiği değişebilir katyonlar, oktahedral tabakada yer alan  $Mg^{2+}$  ve az miktarda  $Fe^{3+}$  iyonları ile yapraklar arası katyonlar diye adlandırılan ve eser miktarda bulunan  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  ve  $K^+$  iyonlarıdır(Sabah ve Çelik, 1998).

**Çizelge 3.2.** Tipik kil minerallerinin pH=7'de belirlenmiş KDK değerleri

Kil mineralleri	Katyon değişim kapasitesi sınırları (mek/100 g)
Montmorillonit	80-150
Vermikülit	100-150
Zeolit	170-260
Sepiyolit-Atapulgit	20-30
Halloysit·2H <sub>2</sub> O	5-10
Halloysit·4H <sub>2</sub> O	10-40
İllit	10-40
Klorit	10-40
Kaolinit	3-15

### 3.7.1. KDK belirleme yöntemleri

**KDK** belirlenmesi için birçok yöntem önerilmiştir. Asitle doyurulmuş killerin kuvvetli bazlarla titrasyonu, kolorimetrik manganez, baryumla doyurma, Grillman, EDTA, reçine, trikloroheksaminkobalt, gümüş–tiyoüre, stronsiyum klorür, metilen mavisi, sodyum asetat ve amonyum asetat yöntemleri bunlardan bazılarıdır. Sodyum asetat ve özellikle amonyum asetat yöntemi en yaygın olarak kullanılanlarıdır(Albayrak, 1990).

### 3.8. Killerde Yüzey Alanı ve Yüzey Alanı Belirlenmesi

Yüzey kimyası, kataliz, adsorpsiyon araştırma ve uygulamalarında kullanılan katı maddelerin özgül yüzey alanı (ÖYA), onların en önemli karakteristiklerinden biridir. Yüzey alanı kavramı, katının dış yüzeyinden daha çok, küçük gözeneklerin yüzeylerini de içerecek şekilde iç yüzeyi ile bağlantılı olarak toplam yüzey alanıdır. ÖYA, genellikle katının birim kütlesi başına yüzey alanı olarak ifade edilmekte ve  $m^2 g^{-1}$  birimiyle verilmektedir (Albayrak, 1990).

Adsorpsiyon başlıca iki şekilde ölçülebilir. Bunlardan birincisi, adsorplayıcı maddenin kütlesinin artışı ölçmeye veya adsorpsiyon tamamlandıktan sonra yüzeyden çıkarılan adsorpsiyon maddesini tartmaya dayanan doğrudan yöntemdir.

#### 4. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon; bir maddenin diğeri bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonunun artması ya da bir başka ifadeyle moleküllerin, temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağlı olarak o yüzeye birleşmesidir.

Gaz, buhar ya da sıvı fazından veya herhangi bir çözeltide bulunan çözünmüş maddelere ait molekül, atom veya iyonların katı bir maddenin yüzeyinde tutunması olayına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına ise desorpsiyon adı verilmektedir. Adsorpsiyon genel olarak iki faz arasındaki ara yüzeyde bir gaz veya çözünenin birikimi, bir başka deyişle de ara yüzeyde derişim değışmesidir. Adsorbanın yüzeyinde derişimin artması “pozitif adsorpsiyon”, azalışı ise “negatif adsorpsiyon” olarak bilinir. Yüzeyde derişimi artan cisme (gaz veya çözünen madde) “adsorplanmış madde”, bunları adsorplayan katı veya sıvıya da “adsorban” (adsorplayıcı) denir. Adsorplanan ve adsorbandan oluşan heterojen karışıma ise “adsorpsiyon sistemi” adı verilir. Örneğın; Metilen Mavisi çözeltisine bir miktar kömür tozunun katılmasıyla, çözeltinin renginin açıldığı veya tamamen renksiz olduğı görülür. Bu durumda Metilen Mavisi çözeltisi “adsorplanan madde(Adsorbat)”, kömür ise “adsorban” dır. Verilen örnek, bir “pozitif adsorpsiyon” olayıdır. Ancak bazı hallerde çözücüde adsorplanır ki, bu durumda “negatif adsorpsiyon” gerçekleşir(Sarıkaya, 1993; Pekin, 1985).

Bütün katıları az veya çok adsorplama gücüne sahip olduklarından dolayı adsorban olarak kabul edebiliriz. Kuvvetli adsorbanlara örnek olarak silisilik asit, magnezyum silikat, alümina, silikajel, aktif kömür, MgO, kaolin, bentonit ve kil verilebilir. İyi bir adsorbanda olması gereken özellikler şöyle sıralanabilir:

- Ucuz ve bol miktarda olmalı,
- Rejenere edilerek tekrar tekrar kullanılabilirmeli,
- Fiziksel sağlamlığı olmalı,
- Kimyasal reaksiyonlara girmemeli,
- Kapasitesi yüksek olmalı,

- Bir karışımdan belirli bir veya birkaç maddenin ayrılması isteniyorsa bu maddelere karşı seçicilik özelliği göstermelidir(Erdik, 1987).

Adsorpsiyon ile tutulabilen kimyasal maddeler kolay ve zor adsorplananlar şeklinde sınıflandırılabilirler(Yavuz, 1998):

**Kolay adsorplanan maddeler;**

- **Aromatik çözücüler:** benzen, toluen, nitrobenzenler,
- **Klorlu aromatikler:** PCB'ler, klorobenzenler, kloronaftalin, fenol ve klorofenoller,
- **Çok halkalı aromatikler:** Asenaften, benzopiren, vb.,
- **Pestisit ve herbisitler:** DDT, eldrin, klordan, BHC'ler, hepklor, vb.,
- **Aromatik olmayan klorlu maddeler:** Karbon tetraklorür, kloroalkil eterler, heksaklorobutadien vb.,

**Yüksek mol kütleli hidrokarbonlar:** Boyalar, benzin, aminler, vb.'dir.

**Zor adsorplanan maddeler,**

- Alkoller,
- Düşük mol kütleli ketonlar, asitler ve aldehitler,
- Şekerler ve nişastalar,
- Çok yüksek mol kütleli veya kolloidal organik maddeler,
- Düşük mol kütleli alifatik bileşiklerdir.

**Kolay adsorplanan metaller;**

Antimon, arsenik, bizmut, krom, kalay, gümüş, civa, kobalt ve zirkonyumdur.

**Zor adsorplanan metaller;**

Kurşun, nikel, titanyum, vanadyum, demir, bakır, kadmiyum, çinko, baryum, selenyum, molibden, mangan, tungsten ve radyumdur.

**Kolay adsorplanan inorganik bileşikler;**

Klorlu, bromlu, iyotlu ve florürlü bileşiklerdir.

**Zor adsorplanan inorganik bileşikler;**

Nitrat, fosfat, klorür, bromür ve iyodürdür.

Katı yüzeylerde adsorpsiyon çok karmaşık bir süreçtir ve henüz tam olarak

anlaşılammıştır. Buna karşın katı yüzeylerde gerçekleşen tüm adsorpsiyon olayları iki ana gruba ayrılabilir: Bunlar; fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon ya da kısaca fizisorpsiyon ve kemisorpsiyondur.

Adsorban ile adsorplanan arasındaki bağ dipol-dipol etkileşmesi ve Van der Waals kuvvetleri sonucunda oluşuyorsa adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondur. Adsorban ile adsorplanan arasındaki elektron aktarımıyla gerçekleşen, yani aralarında kimyasal bağların oluştuğu adsorpsiyon ise kimyasal adsorpsiyondur(Berkem ve Baykut, 1980).

Fiziksel adsorpsiyon, karışımdaki bileşenlerin bir fazdan diğer faza aktarılmasında; adsorbanların yüzey alanını, gözenek büyüklüğünü, gözeneklerin dağılımını belirleme ve heterojen katalizli reaksiyonlarda önem kazanır. Fiziksel adsorpsiyon ısısı düşük olup, çoğu gazlarda sıvılaşıma ısısı derecesindedir. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle çok hızlı olduğundan gözlenen hız, adsorpsiyon süreci yerine moleküllerin yüzeye aktarım hızı ile denetlenir. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan gaz miktarı artan sıcaklıkla azalır. Fiziksel adsorpsiyon, kritik sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda önemli miktarda gözlenmez.

Kimyasal adsorpsiyonda ise aktivasyon enerjisi kimyasal reaksiyon ısısı derecesindedir. Adsorplanmış tabaka monomolekül kalınlıktadır. Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür. Çünkü kimyasal adsorpsiyon süreçleri belirli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edildiği için ancak belirli minimum sıcaklık üzerinde reaksiyon hızla gelişir. Kimyasal adsorpsiyon, maddenin kaynama noktasının hatta kritik sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşir. Çizelge 4.1’de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon türlerinin belirlenmesinde önemli parametreler açıklanmaktadır.

Uygulamada fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun ayırt edilebilmesi için deneysel çalışma yapılması gerekmektedir. Bu ayırım için gerekli kriterlerden birisi entalpi değişiminin büyüklüğüdür. Kimyasal adsorpsiyona eşlik eden entalpi değişimi, fiziksel adsorpsiyondakinden oldukça büyüktür. İkinci kriter ise sürecin oluşma hızıdır. Genellikle fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyona göre çok daha hızlı gerçekleşir. Üçüncü bir kriter de sıcaklık aralığı veya adsorplanan miktara sıcaklığın etkisidir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan madde miktarı sıcaklık artışı ile daima düzenli olarak azalır. Adsorpsiyon tipleri arasında ayırım yapabilmek için diğer bir kriter ise, spesifiklik

derecesidir. Fiziksel adsorpsiyon spesifik değildir, bunun tersi olarak kimyasal adsorpsiyon katının yüzeyinde oluşup, tepkime olasılığı maddelerin doğasına bağlı olduğundan oldukça spesiftir ve ancak kimyasal bir bağ oluşursa gerçekleşir(Yücel, 1992).

**Çizelge 4.1.** Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması(Yücel 1992)

Parametre	Kimyasal adsorpsiyon	Fiziksel adsorpsiyon
Bağ kuvvet	Moleküller içinde	Moleküller arasında
Adsorplayıcı	Bazı katı maddeler	Tüm katı maddeler
Adsorplanan	Kimyasal reaktif maddeler	Kritik sıcaklığın altındaki tüm gazlar, sıvılar ve çözülmüş katılar
Tersinirlik	Tersinir veya tersinmez olabilir	Tersinir
Hız	Sıcaklığa bağlı olarak hızlı veya yavaş olabilir	Hızlı ve difüzyonla denetimli
Entalpi etkisi	Çoğunlukla ekzotermik reaksiyon ısıları derecesinde	Daima ekzotermik ve yoğunlaşma derecesinde

#### 4.1. Çözültiden Adsorpsiyon

Katı yüzeylerde de sıvılardaki gibi, moleküllerdeki denkleşmemiş kuvvetlerin etkilerinden dolayı serbest bir enerji meydana gelir. Katı yüzeydeki bu serbest yüzey enerjisi her noktada aynı değildir. Sıvılarda ise yüzeyle sıvının içi arasında dinamik bir denge olduğundan her noktada serbest yüzey enerjisi aynı değerdedir. Katı yüzeyinde moleküllerin yeri sabit, yani katıların serbest yüzey enerjileri sıvılarınki ile aynı büyüklükte ve Van der Waals kuvvetlerinin büyüklüğü de aynı boyuttur. Bir sıvı çözünmeyen, bir katı yüzeyi ile etkileştiği zaman her iki fazın molekülleri ortak yüzeyde birbirini genellikle çekerler ve ara yüzey gerilimi her iki fazın ayrı ayrı yüzey gerilimleri toplamından daha düşük olur. Ara yüzeyin bir serbest enerjisi vardır ve bu serbest enerji yüzey alanını minimuma indirme eğilimindedir. Bu genellemelerden yola çıkarak bir çözücüde çözülmüş maddenin adsorpsiyonunu ikiye ayırabiliriz. Bunlar; yüzey gerilimindeki değişiklikten ve elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyonlardır.

##### **1. Yüzey gerilimindeki değişiklikten ileri gelen adsorpsiyon:**

Bir çözültide çözülmüş bir madde, yüzey tabakasında ve sıvının içinde farklı bir dağılıma sahiptir. Yüzey gerilimini azaltan maddelerin sınır yüzeyindeki derişimleri, sıvı

içindekinden daha yüksektir ve bu durumda adsorpsiyon pozitifdir. Yüzey gerilimini arttıran maddelerin sınır yüzeyindeki derişimleri ise daha düşüktür, bu durumda ise adsorpsiyon negatifdir. Örneğin; su ile kömür arasındaki yüzey gerilimini düşünürsek, çözülmüş madde kömür-su sınırında toplanır ve pozitif adsorpsiyon kendini gösterir. Bu tipe giren adsorpsiyon şu genel özellikleri gösterir:

- a) Adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı, çözülmüş maddelerin derişimine bağlıdır. Adsorban doyunluk derişimine ulaştığında adsorpsiyon sona erer.
- b) Adsorpsiyon iki yönlüdür, ancak adsorpsiyon sonucu kimyasal değişme olursa olay iki yönlü değildir.
- c) Adsorpsiyon izoterm denklemleri derişim ifadesi kullanılarak gösterilebilir.
- d) Bir madde yüksek yüzey gerilimli bir çözücüde, düşük yüzey gerilimli bir çözücüye göre daha şiddetli adsorplanır.
- e) Adsorplanmış bir madde, kendisine oranla daha şiddetli adsorplanan bir madde tarafından adsorban yüzeyinde yer değiştirir.

## **2. Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon:**

Eğer farklı kimyasal yapıda iki faz birbiri ile etkileşirse, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu fark, ara yüzeyin bir tarafını pozitif, diğer tarafını negatif yükleyerek yük ayırımını gerçekleştirir. Eğer fazın biri katı, diğer bir elektrolitik çözelti ise birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Sonuç olarak birçok katı, su ile etkileştiğinde bir elektrik yükü kazanır, su ile katı zıt yüklenir. Böylece yüzeydeki bu elektriksel yük, suda bulunan zıt işaretli iyonları adsorplar. Örneğin; renkli bir çözelti, katı bir adsorbanla karıştırılıp süzülürse çözeltinin renksizleştiği görülür(Yüksel, 2000; Yücel, 1992; Albayrak, 1990).

### **4.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Etmenler**

Adsorpsiyon büyük ölçüde adsorplayıcı ve adsorplanan maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Adsorbanın yapısı, adsorplanacak maddenin büyüklüğünü ve

konumunu belirler. Genellikle moleküler büyüklük arttıkça adsorplanacak maddenin sudaki çözünürlüğü düşer ve bu durumda adsorplanacak madde suya göre katı yüzeye daha fazla yakınlık göstereceğinden katı yüzey üzerine adsorpsiyon eğilimi artar. Ancak molekül çok büyük olursa adsorpsiyon olayı engellenir; çünkü büyük moleküller adsorbanın gözeneklerinden geçemez ve adsorpsiyon verimi düşer. Ayrıca büyük moleküller çözeltide çok yavaş difüze olacağından denge konumuna ulaşmak oldukça zaman alır. Adsorbanın adsorpsiyon sırasında göstereceği etkileşim türleri, çoğunlukla yüzey alanının yapısal özelliklerine bağlıdır. Bu açıdan gözenek büyüklüğü önemlidir. Ayrıca adsorban ne kadar küçük parçalara bölünürse yüzey alanı o derecede artar, dolayısıyla adsorpsiyon yeteneği de artar. Bu nedenle maksimum adsorpsiyon verimi için genellikle toz haline getirilmiş katı adsorbanlar kullanılır. Bununla birlikte adsorban molekülünün iyonik veya nötr yapıda olması, düz ya da dallanmış zincir yapısında olması da adsorpsiyon verimini etkiler. Moleküler yapı; adsorbanın çözünürlüğünü, adsorpsiyon enerjisini, bir molekülün hangi kuvvetlerle adsorban üzerinde tutulacağını belirler ve molekülün sıvı içerisindeki difüzyon hızını etkiler. Adsorban yüzeyinde iyonize veya aktif fonksiyonel grupların bulunması kimyasal adsorpsiyon reaksiyonlarına neden olur(Pekin, 1985; Laidler ve Meiser, 1995). Kaynama noktası büyüdükçe adsorpsiyon da artar. Bunun nedeni de kaynama noktası yüksek olan bir sıvı molekülünün, kaynama noktası daha düşük bir sıvı molekülünden daha büyük moleküller arası çekim kuvvetine sahip olmasıdır.

Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kimyasal benzerlik de adsorpsiyonun derecesini etkilemektedir. Örneğin; birçok -OH grubu içeren polar mineral adsorplayıcılar ve nişasta, selüloz gibi organik maddeler; su ve polar buharları tercihen adsorpladıkları halde aktif kömür gibi polar olmayan adsorplayıcılar organik buharları daha kuvvetli adsorplarlar. Çözeltilerden adsorpsiyon büyük ölçüde çözünen ve çözücünün türü ile çözeltinin derişimine bağlıdır. Çözeltilerin adsorpsiyonu sürekli bir yer değıştirme ile birlikte gerçekleştiğı ve ayrıca çözücünün de adsorplanma durumu olduğu için karmaşıktır. Örneğin; çözücü, çözünen maddeden daha kuvvetli adsorplanıyorsa, çözeltinin geriye kalan kısmı daha derişik olacaktır. Bu durumda çözünen maddenin adsorpsiyonu negatiftir. Çözeltide ve adsorplayıcının üzerinde iyonlar varsa bu durumda iyonik adsorpsiyon gerçekleşir(Dean 1956). İyon değışim adsorpsiyonuna ait özel bir durum olarak, iyonize olmuş maddeler

nötral maddelere göre daha az adsorbe olurlar. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH aralıklarında adsorpsiyon hızı artar. Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma yarışmasıdır(Sawyer ve McCarty, 1978). Adsorpsiyon; adsorplayıcı ve adsorbanın özelliklerinin yanısıra, çözeltilerin ilk pH'sına, adsorplanan maddenin derişimine, karıştırma hızına, etkileşim zamanına, sıcaklığa, basınca ve hacme de bağlıdır(Sarıkaya, 1969).

### 4.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması için etkin adsorplanan-adsorban etkileşim süresi yani alıkonma süresinden yararlanır. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması önemlidir. Bir çözeltide bulunan adsorplananın adsorban tarafından adsorplanması işleminde dört ana basamak vardır:

- 1) **Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorplanan, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (bulk solution transport):** Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) oluşturduğu için çoğunlukla ihmâl edilir.
- 2) **Kütle transferi:** Film tabakasına gelen adsorplanan buradaki hareketsiz fazdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler (film masstransfer/boundary layer diffusion).
- 3) **Intraparticle (moleküller arası) difüzyon:** Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
- 4) **Adsorpsiyon:** En son olarak da adsorplanan maddenin gözenek yüzeyine tutunması gerçekleşir. Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamakta iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına ters bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir. 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, 3. basamak ise

adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğunu söyleyebiliriz.

Adsorpsiyon hızını belirlemek amacıyla yalancı birinci dereceden(Annadurai ve Krishnan,1996) (Eşitlik 4.1) ve yalancı ikinci dereceden(Ho ve Mc Kay, 1999) (Eşitlik 4.2) kinetik model denklemleri kullanılabilir.

$$\frac{1}{q_1} = \left(\frac{k_1}{q_m}\right) \frac{1}{t} + \frac{1}{q_m} \quad (4.1)$$

$$\frac{1}{q_1} = \frac{1}{k_2 q_m^2} + \frac{1}{q_m} t \quad (4.2)$$

Burada; t: Zaman ( $dk^{-1}$ ),

$k_1$ : Yalancı birinci dereceden hız sabiti ( $dk^{-1}$ ),

$k_2$ : Yalancı ikinci dereceden hız sabiti ( $g mg^{-1} dk^{-1}$ ),

$q_m$ : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi ( $mg g^{-1}$ ),

$q_t$ : Herhangi bir zamandaki adsorbe olan madde miktarıdır ( $mg g^{-1}$ ).

Bu denklemlerden yararlanarak yalancı birinci derece için  $1/t$ 'e karşı  $1/q_t$  grafiği çizilirse, elde edilen doğrunun eğimi  $k_1/q_m$ 'i, ordinatı kesim noktası ise  $1/q_m$ 'i verir. Aynı şekilde yalancı ikinci derece için Eşitlik 4.2'den  $t$ 'e karşı  $t/q_t$  grafiği çizilirse, eğim  $1/q_m$  ve ordinatı kesim noktası da  $1/k_2 q_m^2$  olur. Deneylerden elde edilen veriler grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun kinetik ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur(Sarıkaya, 1969; Annadurai ve Krishnan, 1996; Ho ve McKay, 1999).

#### 4.4. Adsorpsiyonun Uygulamaları

Adsorpsiyonun çeşitli alanlarda önemli uygulamaları vardır. Katıların gazları adsorpsiyonunda, gaz maskeleri yapımında, vakum amaçlı, kötü kokuların giderilmesinde,

gaz reaksiyonlarının katalizinde vb. işlemlerde adsorpsiyondan yararlanıldığı gibi, bunun dışında da katı-sıvı, sıvı-gaz ve sıvı-sıvı işlemlerinde de adsorpsiyonun çeşitli uygulama alanları bulunmaktadır. Bazı çöktürme işlemlerinde de iyon seçiciliği nedeniyle adsorpsiyonun önemi büyüktür. Birçok çözeltinin renginin giderimi ve suyun arıtılmasının esası çözültiden adsorpsiyondur. Adsorpsiyon uygulamalarından biri de kromatografik analizdir. Bu yöntemin prensibi, çeşitli maddelerin adsorban tarafından farklı hızla adsorpsiyonuna dayanır. Aşağıda kısaca adsorpsiyonun çeşitli uygulamaları özetlenmiştir.

**1) Gaz adsorpsiyonunun belli başlı kullanım alanları şöyledir;**

- a) Gazların kurutulması,**
- b) Toksik gazların, kokuların ve aerosollerin uzaklaştırılması için baca veya egzoz gazlarının temizlenmesi,**
- c) Bir buharlaştırıcıyı terkeden havadan çözücünün geri kazanımı,**
- d) Gazların fraksiyonlanarak ayrılmasıdır.**

**2) Sıvı adsorpsiyonunun belli başlı kullanım alanları şöyledir;**

- a) Yakıt ve yağlama yağlarının, organik çözücülerin, bitkisel ve hayvansal yağların renklerinin giderimi ve kurutulması,**
- b) Fermantasyon ürünleri ve katı özütlerinden biyolojik kimyasalların (antibiyotikler, vitaminler, tatlandırıcılar) geri kazanılması,**
- c) İlaç ürünleri ve besinlerin arıtılması,**
- d) Ham şeker şuruplarının renginin giderilmesi,**
- e) Kirlilik denetimi için süreç atıklarının saflaştırılması,**
- f) Koku, tat ve renk iyileştirme için su-sağlama ön işleminde,**
- g) İzomerik, aromatik veya alifatik hidrokarbonların ayrılmasıdır(Sabah ve Çelik, 1998).**

Killerin yüzey alanı etilen glikol veya gliserol tutma yöntemiyle de belirlenebilir. Ancak bu yöntem de oldukça zaman alıcıdır. Daha sonra önerilen EGME (etilen glikol mono etil eter) yöntemi etilen glikol yöntemine göre daha hızlı ve daha uygundur (Albayrak, 1990). Orijinal ve aktive edilmiş sepiyolitlerin özgül yüzey alanlarını belirlemede sıklıkla kullanılan yöntemler, azot adsorpsiyonu prensibine göre yapılan BET yöntemi ve Metilen Mavisli adsorpsiyonu yöntemidir(Sabah ve Çelik, 1998).

#### 4.5. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplama sırasında çözelti belli bir miktardaki adsorbant ile temas ettirildiğinde, çözeltide adsorblanan maddenin konsantrasyonu, adsorbantı madde üzerindeki konsantrasyonla dengeye gelene kadar azalır. Adsorblama dengesi kurulduktan sonra, adsorblanan maddenin çözelti fazındaki konsantrasyonu sabit kalır. Bir adsorbant ile adsorbe edilen madde miktarı, çözelti içerisindeki adsorbantın konsantrasyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta, denge durumunda çözeltide kalan adsorbant konsantrasyonuna karşı, birim adsorbant da adsorbe edilen madde miktarı grafiğe çizilerek adsorblama izotermi denilen bir fonksiyon elde edilir. Adsorblama izotermelerini matematiksel olarak ifade eden birçok model ortaya konulmuştur. Bir adsorblamanın hangi izoterme daha uygun olduğunu bulmak için verilen tüm izoterm denklemlerine uygulanır. Elde edilen verilerin doğrusal bir grafik oluşturması izoterm çeşidi hakkında bilgi sahibi olmamızı kolaylaştırır. Elde edilen eğrinin  $r^2$ 'si 1'e en yakın olan o adsorblama için en uygun izotermdir(Kılıç, 2004).

Adsorbantı üzerinde sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarına gaz veya buhar fazında denge basıncına, çözeltide ise denge derişimine bağlayan bağıntılara adsorpsiyon izotermi denir. Başlıca adsorpsiyon çeşitleri aşağıda gösterilmiştir. Adsorpsiyon işlemini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için bir çok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbantlar bulmaya çalışmaktadırlar. Maliyet azalımı ve etkinlik için öngörülen yollardan biri adsorpsiyonun doğasının anlaşılmasıdır(Ho ve McKay, G. 1999).

Adsorpsiyon, adsorbant yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Gazlar için konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler içinse konsantrasyon kütle birimleri olarak verilir (mg/l, ppm v.s.).

Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak bir çok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. En genel kullanım gören izotermier Freundlich ve Langmuir denklemleridir(Aksu ve ark., 1999; Cheung ve McKay, 2003).

#### 4.5.1. Freundlich izotermi

En genel kullanım gören izotermlerden birisi Freundlich izotermidir. Freundlich'e göre bir adsorbantın yüzeyi üzerinde bulunan adsorblama alanları heterojendir, yani farklı türdeki adsorblama alanlarından teşkil edilmiştir. Freundlich, çözeltilerin adsorblanmasını açıklamak için aşağıdaki eşitliği türetmiştir(Freundlich, 1926).

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4.3)$$

$C_e$ : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu ( $\text{mg/dm}^3$ )

$q_e$ : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı ( $\text{mg/g}$ )

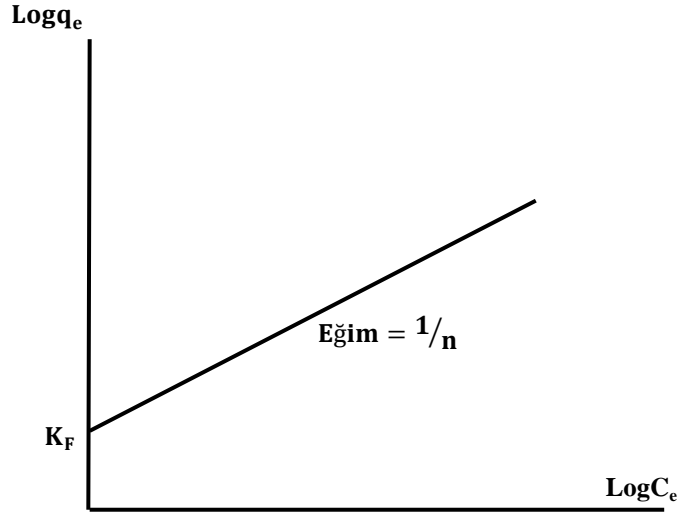
$K_F$ : Deneysel olarak hesaplanır. Adsorpsiyon kapasitesini.

$n$ : Adsorpsiyon yoğunluğu.

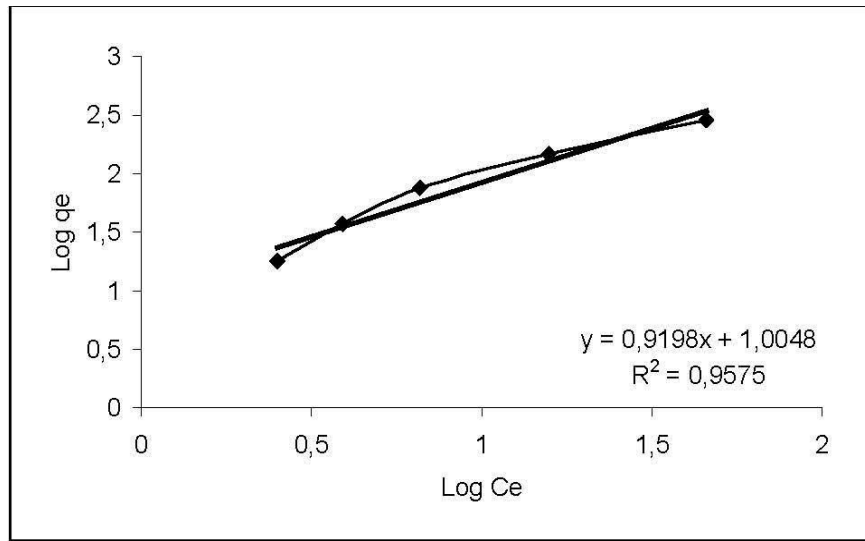
Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.4)$$

$\log q_e$ 'nin  $\log C_e$ 'ye karşı değişimi grafiğe dökülmesiyle  $K_F$  ve  $n$  sabitleri bulunur (Şekil 4.2). Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası  $\log K_F$ 'yi ve eğimi de  $1/n$ 'i vermektedir.  $1/n$  heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense,  $1/n$  değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermi doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir.



Şekil 4.1. Freundlich izotermi (Benefield, 1982).



Şekil 4.2. Freundlich izotermi.

#### 4.5.2. Langmuir izotermi

Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır. Bu izotermi açıklayan bir çok kaynak vardır, kaynaklardaki terimsel ifadeler farklılık

göstermelerine rağmen işaret ettikleri sonuç aynıdır. Bu nedenle daha iyi karşılaştırma yapılabilmesi için, izotermin iki farklı kaynağa göre ifadesi açıklanmıştır.

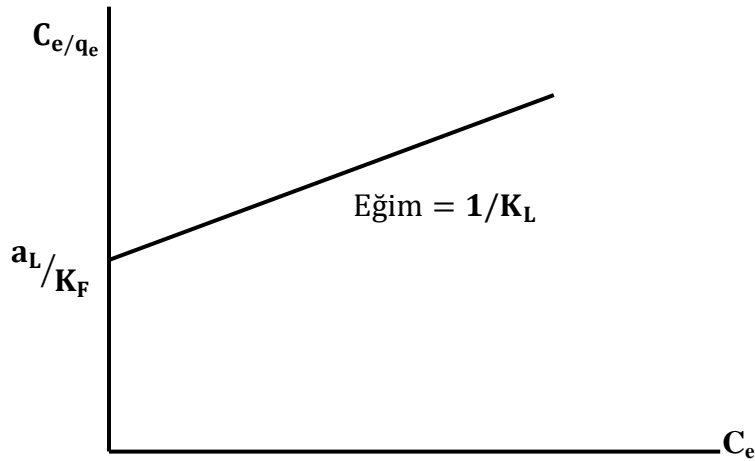
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{a_L}{K_L}\right)C_e, \quad q_e = \frac{Q_{\max} a_L C_e}{1 + a_L C_e}, \quad q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (4.5)$$

$C_e$  Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ).

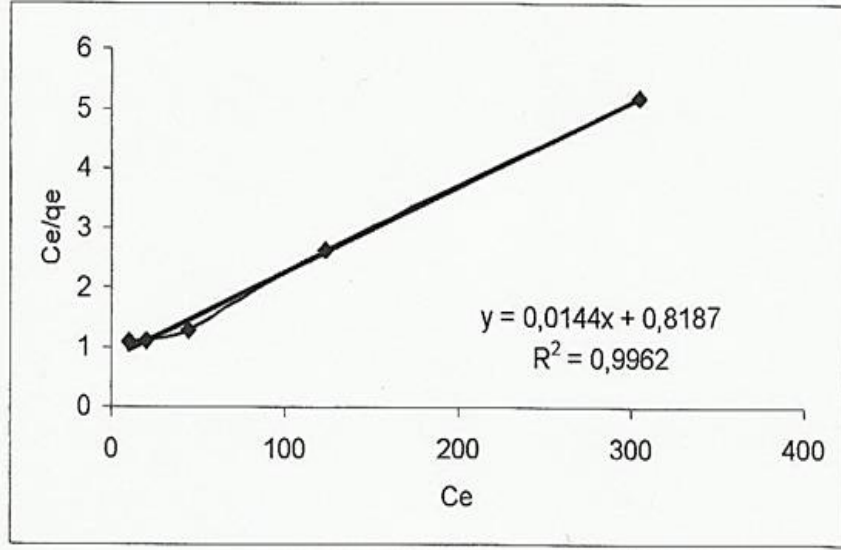
$q_e$  Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı ( $\text{mg}/\text{g}$ ).

$K_L$  Adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan sabit ( $\text{dm}^3/\text{g}$ ).

$a_L$  Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit ( $\text{dm}^3/\text{mg}$ ).



Şekil 4.3. Langmuir izotermi (Benefield, 1982).



Şekil 4.4. Langmuir İzoterm.

$Q_{\max}$  ( $K_L/a_L$ ) tek tabakalı adsorban kapasitesini göstermektedir (mg/L).  $C_e/q_e$  değerinin,  $C_e$  değerine göre değişimi grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla  $a_L/K_L$  ve  $1/K_L$  sabitlerinin değerini verecektir (Şekil 4.4). Burada  $Q_{\max}$  değeri adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini verecektir. Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz  $R_L$  (dağılma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder (Langmuir, 1916).

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (4.6)$$

$b(a_L)$  : Langmuir sabiti.

$C_0$  : Maddenin çözültideki başlangıç derişimi.

**Çizelge 4.2.** Adsorpsiyonun elverişlilik durumları

$R_L$ Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Elverişli Olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

### 4.5.3. Temkin izotermi

Adsorplama izotermlerinden bir diğeri de Temkin adsorplama izotermidir. Bu izoterm, adsorbe olan maddeler arasındaki etkileşimleri göz önüne almaktadır. Çözelti içerisindeki tüm moleküllerin adsorplama ısısı dikkate alınarak geliştirilmiştir. Temkin izotermi ifade eden eşitlik aşağıda gösterildiği gibidir (Temkin, 1940).

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(a_T C_e) \quad (4.7)$$

Bu denklemi doğrusal hale getirirsek,

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln a_T + \frac{RT}{b} C_e \quad (4.8)$$

Bu denklemde,  $R_T/b = K_T$  yazılırsa,

$$q_e = K_T \ln a_T + K_T C_e \quad (4.9)$$

denklemini elde edilir. Bu denklemde,

$R$  = gaz sabiti (J/mol K).

$T$  = sıcaklık (K).

$a_T$  = Toth sabiti (L/g).

$q_e$  değerleri,  $\ln C_e$ 'ye göre grafiği çizilirse elde edilen doğrudan  $a_T$  ve  $K_T$  sabitleri bulunur.

#### 4.5.4. BET izotermi

BET izotermi, adsorbatın, yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğunu varsaymaktadır ve bu açıdan Langmuir izoterminin her bir tabakaya uygulanmış şeklidir. Çok tabakalı adsorplamanın açıklanabilmesi için, Langmuir izotermine göre daha kullanışlıdır. BET modeli, diğer bir tabakanın adsorblamaya başlaması için bir öncekinin tamamen dolmasının gerekmediğini kabul eder. Ayrıca her bir tabakada eşit adsorplamanın olduğunu kabul eder. BET izotermi şu şekilde verilebilir(Sawyer, 1978).

$$q_e = \frac{K C_e b}{(C_s - C_e)[1 + (K - 1)(C_s - C_e)]} \quad (4.10)$$

Bu denklemi doğrusal hale getirirsek;

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e)q_e} = \frac{1}{K_b} + \frac{(K-1)C_e}{K_b C_s} \quad (4.11)$$

denklemini elde edilir. Burada;

$C_e$  = Adsorplama sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ )

$q_e$  = Birim adsorbant üzerine adsorplanan madde miktarı ( $\text{mg}/\text{g}$ )

$K$  = Enerji ile ilgili sabit ( $\text{dm}^3/\text{mg}$ ).

$b$  = Birim adsorbant üzerinde tutulan maksimum madde ağırlığı  $C_s$  = Çözeltinin doygunluk konsantrasyonu ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ).

Burada,  $C_e/C_s$ 'ye karşılık  $C_e/(C_s - C_e)q_e$  grafiği çizilirse, grafiğin eğimi  $(K-1)/K.b$  ve kesim noktası da  $1/K.b$  olur. Buradan  $K$  ve  $b$  sabitleri bulunabilir.

#### 4.5.5. Redlich-Peterson izotermi

Diğer modellere uygunluk göstermeyen adsorplama modelleri için üretilmiş üç parametrelili bir izotermdir. Matematiksel olarak aşağıda gösterildiği gibidir (Redlich, 1959).

$$q_e = \frac{KC_e}{1 + aC_e^{\hat{a}}} \quad (4.12)$$

Burada,  $\hat{a}$ , 0 ile 1 arası değerler alır.  $\hat{a} = 1$  ise denklemi şu şekilde yazabiliriz.

$$q_e = \frac{KC_e}{1 + aC_e} \quad (4.13)$$

Eğer  $\hat{a} = 0$  ise denklem Henry Kanununa dönüşür.

$$q_e = \frac{KC_e}{1 + a} \quad (4.14)$$

Bu denklemde,

$C_e$  = Adsorplama sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu ( $\text{mg/dm}^3$ ).

$q_e$  = Birim adsorbant üzerine adsorplanan madde miktarı ( $\text{mg/g}$ ).

$K$  = Redlich-Peterson adsorplama sabiti ( $\text{L/g}$ ).

$a$  = Redlich-Peterson adsorplama sabiti ( $\text{L}^{\hat{a}}/\text{mg}^{\hat{a}}$ ).

$\hat{a}$  = Redlich-Peterson üsseli ( $0 \leq \hat{a} \leq 1$ ).

#### 4.5.6. Dubinin-Radushkevich izotermi

Diğer izotermlerin çoğunda elde edilen sabitler, adsorplamanın fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi vermezler. Fakat D-R izoterminden hesaplanan ortalama

adsorplama enerjisi, adsorplamanın fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar(Dabrowski, 2001).

Bu izoterm homojen bir yüzey ve sabit bir adsorplama potansiyeli temeline dayanmaz. D-R izotermi aynı tip gözenekli yapılarda gerçekleşen adsorplama işlemlerini açıklamada kullanılır. Matematiksel olarak aşağıda gösterildiği gibi ifade edilir(Ho, 1999).

$$\ln q_e = \ln q_m - k\varepsilon^2 \quad (4.15)$$

Denklemden  $\varepsilon = RT \ln(1+1/C_e)$  olarak ifade edilebilir. Bu denklemden,

$C_e$  = Adsorplama sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu ( $\text{mg/dm}^3$ ).

$q_e$  = Birim adsorbant üzerine adsorplanan madde miktarı ( $\text{mg/g}$ ).

$\varepsilon$  = polanyi potansiyeli  $q_m$  = Adsorbantın maksimum kapasitesi

$k$  = D-R izotermi sabiti

$R$  = evrensel gaz sabiti ( $8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol.K}$ )

$T$  = sıcaklık (K).

$\ln q_e$  'ye karşılık  $\varepsilon^2$  grafiği çizilirse,  $k$  ve  $q_m$  değerleri hesaplanabilir. Bu izotermden elde edilen  $k$  sabiti kullanılarak ortalama adsorplama enerjisi bulunabilir.

$$E = (2k)^{-\frac{1}{2}} \quad (4.16)$$

Bulunacak olan enerji değerinin  $8-16 \text{ kJmol}^{-1}$  değerleri arasında yer alması adsorplamanın genel olarak iyon değişimi ile olduğu anlamına gelir. Enerjinin  $8 \text{ kJ.mol}^{-1}$  'den küçük olması durumunda, adsorplama fiziksel etkileşmeler ile açıklanabilir. Bunun tersine, enerji değeri  $8 \text{ kJ.mol}^{-1}$  'den daha büyük ise, adsorplama mekanizması kimyasal etkileşmeler ile açıklanabilir(Kurtoğlu, 2006).

#### 4.5.7. Koble-Corrigan izotermi

Adsorplama dengesini ifade etmek için kullanılan üç parametrelili bir izotermdir. Matematiksel olarak aşağıda gösterildiği gibi ifade edilir(El-Sikaily, 2007).

$$q_e = \frac{AC_e^m}{1 + BC_e^m} \quad (4.17)$$

Bu denklemde;

$C_e$  = Adsorplama sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu ( $\text{mg/dm}^3$ ).

$q_e$  = Birim adsorbant üzerine adsorplanan madde miktarı ( $\text{mg/g}$ ).

$A$  = Koble-Corrigan adsorplama sabiti ( $\text{L}^n \text{mg}^{1-n} / \text{g}$ ).

$B$  = Koble-Corrigan adsorplama sabiti ( $\text{L}^n / \text{mg}^n$ ).

$m$  = Koble-Corrigan üsteli.

olarak tanımlanır. Bu denklemde  $m=1$  ise, izoterm Langmuir izotermine dönüşür. Adsorplama çok az ise, yani,  $m < 1$  ise, izoterm bu kez Freundlich izotermine dönüşür.

#### 4.5.8. Khan izotermi

Genellikle saf çözültüler için uygun olan bir izotermdir. Matematiksel olarak şu şekilde ifade edilir(Khan, 1996).

$$q_e = \frac{q_{eb_K} C_e}{(1 + b_K C_e)^{a_K}} \quad (4.18)$$

Burada,  $q_m$  ve  $b_K$  Khan izoterm sabitleridir ve  $a_K$  ise, Khan izoterm üstelidir.

#### 4.5.9. Sips izotermi

Sips izotermi, Langmuir ve Freundlich izotermelerinin birleşimi bir izotermdir ve heterojen yüzeylerde gerçekleşen adsorplamaları açıklamada daha uygundur. Düşük adsorbat konsantrasyonlarında Freundlich izotermi ile, yüksek adsorbat konsantrasyonlarında ise, Langmuir izotermi ile benzerlik gösterir. Matematiksel olarak şu şekilde ifade edilebilir(Günay, 2007).

$$q_e = \frac{q_m a_s C_e^{1/n}}{1 + a_s C_e^{1/n}} \quad (4.19)$$

Bu denklemde,  $q_m$ , tek tabakalı adsorplama kapasitesi ve  $a_s$ , adsorplama enerjisine bağlı Sips izotermi sabitidir.

#### 4.5.10. Toth izotermi

Langmuir denkleminde türetilmiş bir izotermdir. Aşağıdaki şekilde matematiksel olarak ifade edilebilir(Kumar, 2006).

$$q_e = q_m C_e (b_T + C_e^{n_T})^{-1/n_T} \quad (4.20)$$

Bu denklemde,  $b_T$ , Toth izoterm sabitidir.  $n$ , ise Toth izoterm üstelidir ve 0 ile 1 arası değerler alır. Eğer  $n = 1$  ise, izoterm, Langmuir izotermine dönüşür.

Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen BET izotermi, çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanabilmesi için, Langmuir izotermine göre daha kullanışlıdır. Bu model, adsorbatın yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğunu varsaymaktadır ve bu açıdan Langmuir izotermine her bir tabakaya uygulanmış şeklindedir(Sawyer ve McCarty 1978).

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin

doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısının bulunmasına yardımcı olur) izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir( Porter ve McKay, 2002).

Yukarıda Özel durumlarda kullanılan izotermeler aşağıda özetlenmiştir:

- Temkin: Sorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için.
- Dubinin-Radushkevich: Karakteristik sorpsiyon eğrisinin adsorbanın gözenekli yüzeyine bağlı olduğu sistemler için.
- Toth: Örneğin karbon üzerindeki fenolik bileşikler gibi heterojen sistemler için.
- Sips: Bir molekülün iki siteyi de kapsadığı durumlarda.

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli etkenlerden biri de adsorbatın çeşitli özellikleridir. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Aynı şekilde hidrofilik ve hidrofobik olan iki grubu içeren bir molekülün hidrofobik ucu tutunmayı sağlayacaktır. Molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorbanın gözenek büyüklüğüne en uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olacaktır. Değişim adsorpsiyonuna ait özel bir durum olarak, iyonize olmuş maddeler nötral maddelere göre daha az adsorbe olacaktır. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH aralıklarında adsorpsiyon hızı artar. Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir(Sawyer ve McCarty, 1978).

#### **4.6. Atomik Absorbsiyon Spektrometresi (AAS)**

Atomik Absorpsiyon Spektrometresi; ışık kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör ve dedektör kısımlarından meydana gelen ve analiz numunelerinde Cd , As, Se, Ni, Mn, Ag, Na, Ca, Ti, Mo, Si, Cr, K, Ba, Pb, Al, Co, P, Zn, Mg, Cu, Fe Sb, Hg ve S elementlerinin ppm düzeyinde kantitatif (nicel) analizi için kullanılan cihazlardır.

Atomik absorpsiyon spektrometresi, alev ile yakılarak atomlaştırılan analiz numunesinin temel enerji düzeyinden üst enerji düzeyine geçerken gaz hâlindeki atomlarının UV ve görünür bölgedeki kendine özgü dalga boyundaki ışığı absorplayarak üst enerji seviyelerine çıktıktan sonra tekrar temel enerji seviyelerine dönerlerken açığa çıkan ışığın ölçülmesi esasına dayanır. Her elementin kendine özgü ışık spektrumu vardır. Bu spektrumda ışık yayan element bilindiğinde numune içerisindeki elementlerin cins ve miktarları bulunabilir. Cihazın her element için bir ölçüm hassasiyeti vardır. Örneğin, bakır okunacak numunede bakırın 0,01-5 mg/l aralığında olması gerekir.

Atomik absorpsiyon spektrometreleri analiz elementinin absorplayacağı ışığı yayan ışık kaynağı, numune çözeltisinin atomik buhar hâline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunun diğer dalga boylarından ayrıldığı monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektörden oluşmaktadır. Işık kaynağı olarak en çok oyuk katot lambaları kullanılır. Oyuk katot lambaları düşük basınçta neon veya argon gibi asal gazla doldurulmuş silindir içiminde lambalardır. Lamba içerisindeki katot, oyuk bir silindir şeklindedir ve analiz elementinden yapılmıştır.



**Şekil 4.5.** Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi.

Bu nedenle hangi elementin analizi yapılacaksa spektrometreye o elemente ait lamba yerleştirilmelidir. Anot ise tungsten veya nikelden yapılmış bir teldir. Anot ile katot arasında 100–400 voltluk bir gerilim uygulandığında asal gaz iyonlaşır. Böylece ortamda iyonlar ve elektronlar oluşur. Bu iyonlar katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarır. Uyarılan atomlar, temel enerji seviyesine dönerken katot elementine özgü dalga boyunda ışımaya yapar.



**Şekil 4.6.** Oyuk katot lambası.

Atomlaştırıcının görevi numunedeki iyonlardan ve moleküllerden analizi yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharını oluşturmaktır. Analizin başarısı atomlaştırıcının etkinliğine bağlı olup düzeneğin en önemli bileşeni atomlaştırıcıdır.

**Çizelge 4.3.** Atomik absorpsiyon spektrometresinde alev için kullanılan yakıtlar

Alevli atomik YAKIT	YAKICI	SICAKLIK ( $^{\circ}\text{C}$ )
Doğal gaz	Hava	1700-1900
Doğal gaz	Oksijen	2700-2800
Hidrojen	Hava	2000-2100
Hidrojen	Oksijen	2600-2700
Asetilen	Hava	2100-2400
Asetilen	Oksijen	3050-3150
Asetilen	Azot dioksit	2600-2800

Absorpsiyon spektroskopisinde çok yüksek sıcaklıktaki alev üzerine analiz numunesinin çözeltisi sis hâlinde püskürtülerek atomlaşmaları sağlanır. Atomik absorpsiyon spektrometresinde alev için hava-asetilen (A-Ac), azotdioksit-asetilen (N-Ac) veya

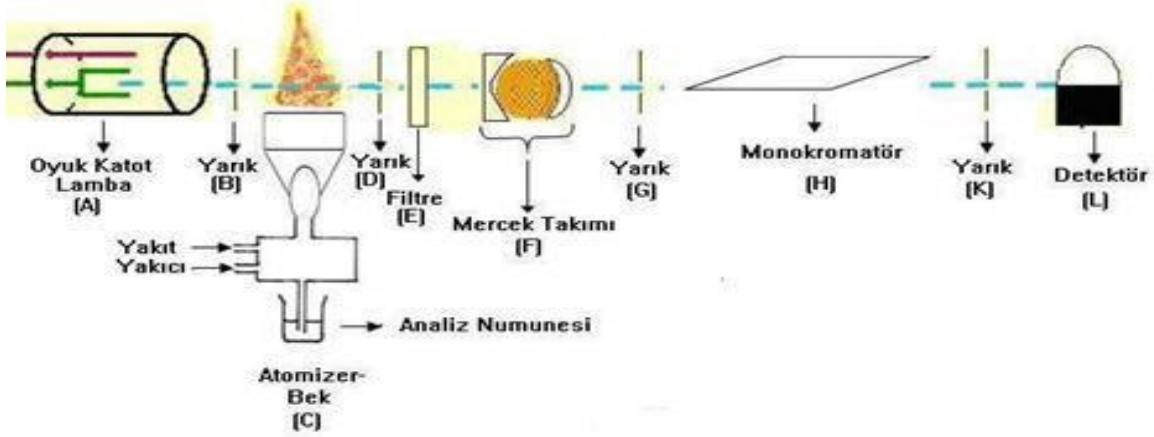
azot-hidrojen (N-H) gazlarından biri yakıt olarak kullanılmaktadır. Alev sıcaklığı, bu yakıtların özelliğine bağlı olarak 1500-3000 °C arasında değişmektedir.

**Özetle:** Atomik Absorpsiyon Spektrometresi eser miktardaki metallerin (ppm ve ppb düzeyde) kantitatif analiz için kullanılmaktadır. Öncelikle analizi yapılacak örneğin çözeltisi hazırlanır. Hangi metalin analizi yapılacak ise cihaza o metalin oyuk katot lambası takılır. Standartlar hazırlanarak metalin absorpsiyon yaptığı dalga boyunda okuma yapılarak standart eğrisi hazırlanır. Analiz edilecek örnekte bulunan tayin edilecek elementlerin gözlenebilme sınırlarına (Deteksiyon Limitine) göre Spektrometredeki atomlaştırıcı; Alev, Grafit Fırın veya Hidrür oluşturma ünitelerinden biri kullanılmaktadır. Belirleme sınırı, ppb düzeyine kadar inebilmektedir. Gözlenebilme sınırlarının ppm düzeyinde olduğu örneklerde ALEV ile çalışılmaktadır. En yaygın kullanılabilecek olan hava-asetilen alevinin yanı sıra, zor atomlaştırılan Si, Al, Ti gibi elementler için daha düşük gözlenebilme sınırlarına da ulaşılabilen Azot oksit - Asetilen ( $N_2O - C_2H_2$ ) alevi kullanılmaktadır (Anonim, 2013).

#### **4.6.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) çalışma prensibi**

Çözelti hâline getirilmiş analiz numunesinin yüksek sıcaklıktaki alev içerisine sis hâlinde püskürtülerek atomlaştırılması ve o elemente özgü ışık kaynağından gönderilen ışığın atomlara ayrılan element tarafından absorbe edilen miktarının dedektörde belirlenmesi cihazın çalışma prensibini oluşturur.

Işık kaynağından gönderilen ışınların önemli bir kısmı analizi yapılacak element buharını içeren ortamdan geçerken absorbe edilir. Absorpsiyon, tayini yapılacak maddenin konsantrasyonuyla orantılı olarak artar. Absorbe edilen miktar dedektör tarafından ölçülerek konsantrasyon belirlenir.



Şekil 4.7. Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisinin çalışma şeması.

#### 4.7. Ultraviyole(Görünür Bölge)Spektrofotometresi(UV)

Çözelti içindeki madde miktarını çözeltilen veya çözeltilenin tuttuğu ışık miktarından faydalanarak ölçme işlemine fotometri, bu tip ölçümde kullanılan cihazlara da fotometre denir. Fotometrik ölçümde, renksiz çözeltilerin konsantrasyonu da ölçülebilir. Analiz edilen örnek üzerine ışık demetinin bir kısmını filtreler kullanarak ayıran ve gönderen aletler kolorimetre veya fotometre olarak adlandırılırken, yarıklar ya da prizmalar aracılığı ile bu seçiciliği yapan aletler spektrofotometre olarak adlandırılırlar. Maddenin ışığı absorplamasını incelemek için kullanılan düzeneğe absorpsiyon spektrometresi veya absorpsiyon spektrofotometresi adı verilir. Bir spektrofotometre düzeneği, başlıca ışık kaynağı, dalga boyu seçicisi (monokromatör), dedektörden oluşur; dedektörde elektrik sinyaline çevrilen optik sinyal bir kaydedici veya bir galvanometre ile ölçülür. Ana bileşenlere ek olarak spektrofotometrede ışığı toplamak, odaklamak, yansıtmak, iki demete bölmek, ve örnek üzerine belli bir şiddette göndermek amacıyla mercekler, aynalar, ışık bölücüleri, giriş ve çıkış aralıkları vardır. Örnek, kullanılan dalga boyu bölgesinde ışığı geçiren maddeden yapılmış örnek kaplarına (küvet) konularak ışık yoluna yerleştirilir.

**UV Işın Kaynakları:** UV-görünür bölgede D<sub>2</sub>, W, H<sub>2</sub>, Xe, civa buhar lambası gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Tungsten flaman lambası, görünür ve yakın IR bölgede (320-3000

nm) ışık yayar. Tungsten lambasının içinde bir miktar iyot veya brom buharı bulunursa lambanın ömrü artar ve bu lamba tungsten- halojen lambası olarak adlandırılır. Ultraviyole bölgede en çok kullanılan lambalar, hidrojen ve döteryum elektriksel boşalım lambalarıdır. Bu lambalar 180-380 nm arasında ışık yayar. Daha pahalı ve daha uzun ömürlü olan D2 lambasının yaydığı ışığın şiddeti H<sub>2</sub> lambasına göre çok daha fazladır. Xe ark lambası, UV-görünür bölgenin tümünde (150-700 nm) kullanılabilir şiddetli ve sürekli ışık kaynağıdır. Civa buhar lambası, her iki bölgede ışımaya yapabilen bir ışık kaynağıdır; sürekli spektruma ek olarak kesikli hatlar da içerir.

***Dalga boyu seçicileri (monokromatörler):*** Işık kaynağından gelen polikromatik ışıktan tek bir dalga boyunda monokromatik ışık elde edilmesini gerçekleştiren düzeneklerdir. Monokromatör, filtreli fotometrelerde ışık filtresidir; spektrofotometrelerde ise ışık prizmasıdır. Örnek üzerine gönderilen ışığın daha monokromatik olmasını sağlamak için bazı spektrofotometrelerde çift monokromatör kullanılır.

***Işık filtreleri:*** Camdan yapılmış ve uygun boylarla boyanmış filtrelerdir. Portatif olup kullanıcı istediği zaman uygun dalga boyundaki filtreyi cihaza takar. Filtrelerin üzerinde geçirdikleri dalga boyu yazılıdır. Filtrenin rengi, ölçüm yapılacak çözeltinin rengine göre seçilir; örneğin, mavi ışığı tutan (sarı) bir maddenin ölçümünde sadece mavi ışığı geçiren filtre kullanılır.

***Işık prizmaları:*** Cam veya kuartz olabilir. Özellikle düşük UV ışınları iyi geçirmediğinden cam prizma görünür bölge için uygundur. Kuartz prizmalar ise hem UV ışınlarını iyi geçirir, hem de görünür ışık ve IR'e yakın bölgelerde çalışmaya elverişlidir. Kuartz prizmalar pahalı spektrofotometrelerde bulunur.

***Spektrofotometrelerde dedektör:*** Maddenin ışığı absorplayıp absorplamadığını anlamak için ışık kaynağından gelen ışığın şiddetinin ölçülmesi amacıyla kullanılan düzenektir. UV-görünür bölgede kullanılabilen üç tür dedektör vardır. *Fotovoltaj dedektörler*, *Fototü ve Fotoçoğaltıcı tüp*. Tek ışık yollu spektrofotometrelerde, bileşenlerin tüm aynı ışık yoluna yerleştirilmiştir. Bu aletin başlıca üç ayar düğmesi vardır: Bunlardan biri, alette kullanılan optik ağ veya prizmayı mekanik olarak döndürmeyi sağlayan düğmedir. İkinci düğme, ışık yolunu tamamen kapatarak galvanometre "sıfır" geçirgenlik ayarını yapmak içindir.



**Şekil 4.8.** Ultraviyole spektrofotometresi

Üçüncü düğme, ışığın geçtiği aralığın enini değiştirir. Ölçümün yapılacağı dalga boyu birinci düğme ile ayarlandıktan sonra ışık yolu kapatılarak ikinci düğme ile “sıfır” ayarı yapılır. Daha sonra üçüncü düğme ile ışığın geçtiği aralığın eni değiştirilerek ve örnek kabında sadece çözücü kullanılarak galvanometre 100 değerine getirilir. Sıfır ve 100 ayarları her dalga boyunda yeniden yapılmalıdır. Çift ışık yollu spektrofotometrelerde, monokromatörden çıkan ışık, eşit şiddette iki demete bölünerek biri örneğe diğeri sadece çözücünün bulunduğu kaba gönderilir. İkiye ayrılan ışık, iki ayrı dedektörle algılanır ve dedektörlerde oluşan sinyallerin oranı ölçülür. Böylece örnekteki geçirgenlik değeri sürekli olarak çözücününki ile karşılaştırılmış olur. Burada iki dedektörün tam uyumlu olması, yani eşit şiddetteki ışık ile aynı sinyali oluşturması gerekir. Çift ışık yollu spektrofotometrelerde, tek dedektör kullanılarak da ölçüm yapmak mümkündür. Örnekten ve çözücüden geçen ışık demetleri dedektör üzerine art arda gelir ve alternatif türden sinyal oluşturur. Işık şiddetleri eşit ise dedektörde herhangi bir sinyal oluşmaz; örnek bölmesinden gelen ışığın şiddeti absorpsiyon nedeniyle azaldığı zaman dedektöre gelen sinyal alternatif sinyal olarak algılanır. Çift ışık yollu spektrofotometrelerin bir başka türü çift dalga boyulu spektrofotometrelerdir. Çift dalga boyulu spektrofotometrelerde iki farklı monokromatör

vardır; iki farklı dalga boyundaki ışık, dönen bir ışık bölücü yardımıyla örnekle art arda etkileştirilir. Bulanık çözeltilerde dalga boylarından biri çözeltideki maddenin absorplayacağı, diğeri ise absorplamayacağı değerlere ayarlanır. Bulanıklıktan dolayı her iki dalga boyunda aynı miktarda ışık kaybı olacağından iki dalga boyunda yapılan ölçümlerin farkı, sadece örneğin absorbansı ile ilişkilidir.

**Kalibrasyon Grafiği:** Spektrofotometre ile bir maddenin nicel analizinin yapılacağı dalga boyunu kararlaştırmak için, örneğin absorpsiyon spektrumunu bilmek gerekir. Bunun için, maddenin 1 molar çözeltisinin çeşitli dalga boylarındaki absorbans değerleri ölçülür. Çözücünün ve çözeltide bulunan başka türlerin ışığı absorplamadığı, Lambert- Beer eşitliğine uyulduğu ve nicel analizin en duyarlı bir biçimde yapılabileceği dalga boyu değeri saptandıktan sonra analizi yapılacak maddeyi içeren ve derişimleri bilinen bir dizi standart çözelti ile bu dalga boyundaki absorbans (A) değerleri ölçülür. A değerleri, standart çözeltilerin bilinen derişimlerine karşı grafiğe geçirilir. Standart çözeltilerin bilinen derişimlerine karşı A değerlerini grafiğe geçirmek suretiyle elde edilen doğruya kalibrasyon doğrusu denir. Nicel analiz, kalibrasyon doğrusunun doğrusal olduğu bölgede yapılır. Derişimi bilinmeyen örneğin A değeri ölçülür ve kalibrasyon doğrusunda bu değere karşılık gelen derişim saptanır. Molar absorpsiyon katsayısının değerinin bilindiği durumlarda, Lambert-Beer eşitliğinin analizde doğrudan kullanılması da mümkündür.

$$\text{Absorbans (A)} = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (4.21)$$

Spektrofotometrelerde örneğin konulduğu örnek kapları (küvet), yuvarlak bir tüp veya dört köşe olabilir. Küvetler, soft veya borosilikat camdan, kuartz veya plastikten yapılır. Soft camlar asidik çözeltiler, borosilikat camlar kuvvetli alkali çözeltiler için uygundur. Corex gibi bazı camlar 340 nm'de kullanılabilse de kısa UV dalgalar için uygun değildir. Kuartz küvetler hem UV hem görünür dalga boyları için uygundur. Plastik küvetler özel üretilmiş ise 200-700 nm arasında rahatlıkla kullanılabilir.

**Küvetlerin temizliği:**

-Küvetler kullanıldıktan hemen sonra bol çeşme suyu ve ardından distile sudan geçirilmelidir.

-Aşırı kirlenen veya koyu renkli reaktiflerin okunduğu küvetler yumuşak deterjanlı su, çeşme suyu ve distile su ile yıkanmalıdır. Kesinlikle fırça kullanmamalıdır.

-Deterjanla temizlenemeyen küvetler, %20'lik nitrik asitte bir gece bekletildikten sonra, distile sudan geçirilip kullanılır.

-Küvet temizliğinde bikromat solüsyonu kullanılmamalıdır. %10'luk NaOH kullanılabilir; ancak küvetler bu çözeltide uzun süre kalmamalıdır.

***Spektrofotometrik ölçümlerde kör, standart ve numune olmak üzere üç tüp hazırlanır:***

Kör, cihazın optik ayarlarının (sıfır ve 100 ayarı) yapılması amacıyla kullanılan çözeltidir. Kör çözeltisi olarak distile su veya reaktifin kendisi kullanılır. Bazı ölçümlerde numune körü de kullanılabilir. Distile su körü, en sık kullanılan kördür; okuma küvetine distile su konularak hazırlanır. Daima absorbans değerinin sıfırlanması için kullanılır. Reaktif körü, deneyde kullanılan reaktif ile hazırlanan kördür. Deneyde birden fazla reaktif varsa birden fazla reaktif körü de olabilir. Bazen absorbans değerinin sıfırlanması için, bazen de distile su körüne karşı numune gibi kullanılır. Numune körü, deneyde kullanılan reaktif/numune oranına uygun olarak distile su veya serum fizyolojik ile numune karıştırılarak hazırlanır. Daima distile su veya reaktif körüyle sıfırlanmış cihazda numune gibi okutulur. Numune gibi okutulan reaktif veya numune körü değerleri numune değerinden çıkarılır. Standart, aranan maddenin bilinen konsantrasyondaki çözeltisidir. Numune, içindeki madde miktarını tayin etmek istediğimiz çözeltidir.

***Fotometrik ölçümler, esas olarak iki tipte yapılır:*** Bunlar, end point ve kinetik okumadır. End point okumada fotometrik okuma, reaksiyon tamamlandıktan sonra yapılır. Bunun için reaksiyon karışımı belli bir süre ve belli bir sıcaklıkta inkübe edilir. Reaksiyon tamamlanıp ürünlerin oluşumu ve dolayısıyla renk oluşumu tamamlandıktan sonra okuma yapılır.

$$A_{\text{ö}} = \epsilon \cdot c_{\text{ö}} \cdot l \quad (4.22)$$

$$A_{\text{std}} = \epsilon \cdot c_{\text{std}} \cdot l \quad (4.23)$$

$$c_{\text{ö}} = (A_{\text{ö}} / A_{\text{std}}) \cdot c_{\text{std}} \quad (4.24)$$

$$c\ddot{o} = (cstd/ Astd) \cdot A\ddot{o} \quad (4.25)$$

$$c\ddot{o} = (\text{Faktör}) \cdot A\ddot{o} \quad (4.26)$$

Kinetik okumada birim zamandaki absorbans değişimi ölçülür. Genellikle enzimlerin katalitik aktivitelerinin tayininde kullanılır. Hesaplama için deney ortamındaki kromojen maddenin molar absorpsiyon katsayısının bilinmesi gerekir. Analiz tüpüne reaktif ve numune konup belirtilen sıcaklıkta inkübasyona bırakılır. Deney metodunda belirtilen bir süre sonra ilk absorbans değerleri okunur. Daha sonra birer dakika aralarla 2, 3 defa daha absorbans değerleri okunur ve birbirini takip eden her iki okumanın farkı alınır ( $\Delta A$ ). Daha sonra bu dakikalık absorbans farkları toplanıp okuma aralığı sayısına bölünerek dakikadaki ortalama absorbans değişimi ( $\Delta A/\text{dakika}$ ) bulunur. Dakikadaki ortalama absorbans değişimi ( $\Delta A/\text{dakika}$ ), deneyde ölçülen maddenin miktarı reaksiyon sırasında artıyorsa (+), azalıyorsa (-) bir sayıdır; hesaplamada mutlak değer alınır. Eğer reaktifte deney şartlarında numune olmaksızın bir absorbans değişimi oluyorsa bunun tespit edilip numune için bulunan değerden çıkarılması gerekir. Ayrıca  $\Delta A$  değerlerinin birbirinden çok farklı olması reaksiyonun lineer olmadığını gösterir.

***Kinetik okumada sonuçlar,  $\Delta A/\text{dakika}$  değerleri bir faktörle çarpılarak bulunur:***

IU/L ( $\mu\text{mol}/\text{dak}/\text{L}$ ) olarak enzim aktivitesi hesaplamasında kullanılan faktör (F):

$$F = \text{Total volüm} \times 106 / \epsilon \times \text{işık yolu} \times \text{numune volümü} \quad (4.27)$$

Total volüm → ml cinsinden deney tüpündeki toplam sıvı miktarı

106 → sonucu  $\mu\text{mol}/\text{dak}/\text{L} = \text{IU}/\text{L}$ 'ye çevirme katsayısı

$\epsilon$  → L/mol/cm cinsinden molar absorpsiyon katsayısı

(ekstinsiyon katsayısı)

Işık yolu → cm cinsinden okuma küvetinin çapı

Numune volümü → ml cinsinden reaksiyona katılan numune hacmi

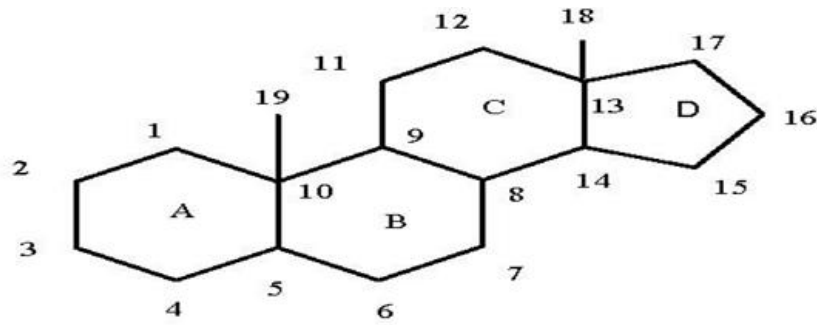
***Tercih edilen spektrofotometrik ölçüm cihazının özellikleri:***

1-filtreli fotometre değil, spektrofotometre olmalı.

- 2-Okuma Aralığı 340-700 nm aralığını kapsamalıdır.
- 3-Cihazın kuvvet okuma kısmı ısıtıcı olmalıdır.
- 4-Optik okuma için gerek duyduğu asgari reaksiyon hacmi küçük olmalıdır.
- 5-Cihaz gerekli program bilgilerini hafızasında tutabilmelidir.
- 6-Şebeke elektrik akımındaki dalgalanmaların zararlı etkilerinden korunmak için bir regülatörü olmalıdır.
- 7-Çift ışık yollu cihaz olmalıdır.
- 8-Dijital göstergeli ve 0 100 ayarlarını otomatik yapmalıdır.
- 9-Hafıza sistemi açık olmalıdır; test parametreleri kullanıcı tarafından değiştirilebilmelidir.
- 10-Bikromatik (çift dalga boylu) okuma yapabilmelidir.
- 11-Dalga boyu geçişleri kesintisiz olmalıdır; her bir nm dalga boyuna ayarlanabilmelidir.
- 12-Cihaz, non-lineer testleri çalışıp hesaplayabilmelidir.

## 5. STEREOİDLER

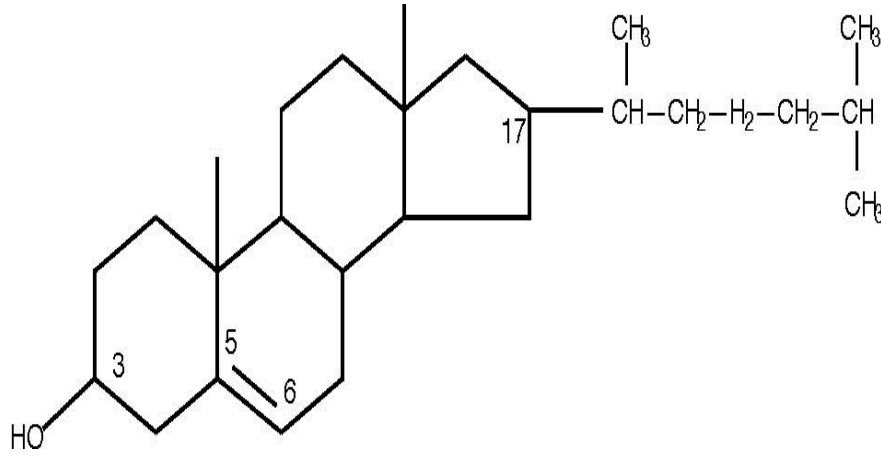
Steroidler, benzer fonksiyonlar gösterdiği için lipitler grubuna girer. Steroid grubunun bir üyesi olan sterollerin en önemli üyesi olan kolesterol, steran halkası içerir. İlk defa 1770 yılında izole edilmiştir. Steroidlerin ortak yapıları steran halkası (Şekil 5.1) adı verilen üç tanesi altılı, bir tanesi beşli olan dört halkalı bir sistemdir. Siklopentanoperhidrofenantren halkası olarak bilinen steran sisteminde halkalar A, B, C ve D harfleri ile simgelenmektedir. Halka düzleminin üstünde yer alan gruplar  $\beta$  ile altında yer alan gruplar ise  $\alpha$  ile gösterilmektedirler(Valkonen, 1993). Steroidlerin hepsinin 3. karbon atomunda, hidroksil veya karbonil grubu bulunmaktadır. Daima  $\beta$  konumunda bulunan 10. ve 13. karbonlara eklenen metil grupları sırasıyla 18. ve 19. karbonlar olarak numaralandırılmaktadır. Bazı steroidlerin 11. karbonunda karbonil veya hidroksil grubu yer almaktadır. Bu sınıfta yer alan bileşiklerin 17. karbonunda 2 ile 10 karbondan oluşan bir yan zincir bulunur. Yan zincir yerine sadece karbonil veya hidroksil grubu bulunabilmektedir. 10. karbondaki metil grubu ile aynı tarafta bulunan süstitüentler cis konumunda olup  $\beta$  veya düz çizgi ile ters yönde bulunanlar ise trans konumunda olup  $\alpha$  veya kesikli çizgi ile gösterilmektedirler(Imai, 1976).



Şekil 5.1. Steran halkası yapısı.

## 5.1. Kolesterol

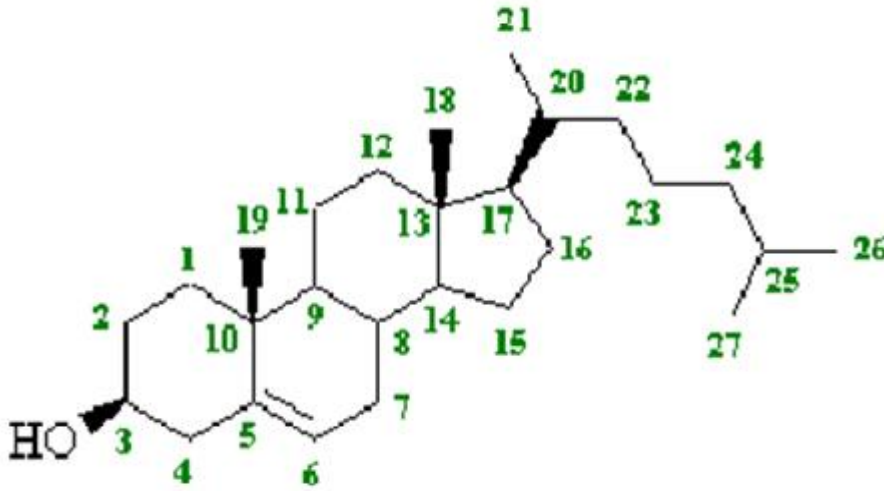
İlk olarak 1754 yılında safra taşından elde edildiği için kolesterol adını alan steroid sınıfı bileşiğinin yapısında sekiz karbonlu bir yan zincir yer almaktadır. Kolesterol, hayvanların vücut dokularındaki hücre zarlarında bulunan ve kan plazmasında taşınan bir sterol (steroid) ve alkol birleşimidir (Şekil 5.2). Dört birleşik halka, alfabenin ilk dört harfi ile gösterilir ve D halkasına bağlanmış, sekiz üyeli dallanmış hidrokarbon zincirinden oluşmuştur. Serbest yağ asitleri ile esterleşmiş halde bulunan kolesterol, hidrofobik bir yapıya sahiptir (Cronholm, 1970).



Şekil 5.2. Kolesterolün halka yapısı (Altınışik, 2006).

Kolesterol, insan vücudunda fazla miktarda oluşturulmaktadır; Ancak kolesterolün biyolojik fonksiyonlarının tamamı henüz bilinmemektedir. Kolesterolün vücuttaki steroidlerin tamamının biosentezinde bir ara ürün olarak işlev gördüğü kanıtlanmış bilgidir. Bu steroidler; safra asitleri, steroid hormonları, D3 vitamini ve dışkı sterolleridir. Diyet ile organizmaya alınabilen ve vücutta endojen olarak sentezlenen kolesterolden; safra asitleri, D vitamini, progesteron, kortizol, testesteron, östrojenler gibi steroid hormonları sentez edilmektedir. Günde vücuttan feçesle atılan 1gram kolesterolün yarısı safra asitleri, diğer yarısı ise nötral steroidler şeklindedir. Safra ile salgılanan kolesterolün çoğu geri emilmektedir. Feçeste bulunan steroidlerin bir bölümünün öncü maddesi, bağırsak mukozasında sentezlenen kolesteroldür. Deri yoluyla 0,1-0,3 gram kolesterol atılmaktadır.

**Kolesterol**, hayvansal kökenli bir steroiddir, insan safra taşından izole edilmiştir, insan safrasında bol miktarda bulunur. Sadece hayvansal organizmada yer alan steroid yapıda bir lipittir. Kolesterolün çekirdeğini siklopentanoperhidrofenantren halkası içerir. Aşağıdaki açık formülünden görüldüğü gibi bu halkanın 3. karbon atomuna bir -OH (hidroksil) grubu 5. ve 6. karbon atomları arasında çift bağı, 17. karbon atomuna bağlı 8 karbon içeren bir yan zincir vardır. kolesterol bütün hayvansal yağlar içinde, kanda ve safrada ve yaygın halde bulunur. Bir insanın vücudunda ortalama 150 g. kadar kolesterol vardır. Serumda %150-240 mg kolesterol bulunur(Altınışik, 2006).



Şekil.5.3. Kolesterolün halka yapısı(Altınışik, 2006).

### 5.1.1. Kolesterolün özellikleri

- Kolesterol beyaz kristalli, tatsız ve kokusuz bir maddedir. Erime noktası 150<sup>0</sup>C
- Kolesterol, su, asit ve alkalilerde çözünmez; organik çözücülerde, sıcak alkolde, benzen, eter , sıvı ve katı yağlarda çözünür; ayrıca sabun çözeltisinde az, safra tuzu çözeltisinde çok çözünür.



Şekil 5.4. Kolesterolün Kristal yapısı(Altınışık, 2006).

- Kolesterolün elektrik iletkenliği çok azdır; beyin ve sinir dokusunda çok bulunuşu, belki de impuls oluşturma ve taşıma görevi olan bu sistemde bir yalıtıcılık fonksiyonu üstlenmesindedir.
- Kolesterol molekülünde 3 nolu karbondaki hidroksil grubu, yağ asitleriyle esterleşir ve *kolesterol esterlerini* oluşturur.
- Kolesterolde 5. ve 6. karbonlar arasındaki çift bağa F, Cl, Br, I gibi halojenler katılabilir.
- Kolesterolde 5. ve 6. karbonlar arasındaki çift bağ eğer H ile doyurulursa kolestanol ve koprostanol adı verilen iki izomer meydana gelir ki bunların da ayrı ayrı cis- ve trans-izomer.
- Kolestanol, tüm dokularda bulunur; koprostanol ise dışkının sterolüdür.
- Kolesterolün renk reaksiyonu verici özellikleri vardır ki biyolojik sıvılarda kalitatif ve kantitatif olarak kolesterol saptanmasında bu özellikten yararlanır.
- Kolesterolün kloroformdaki çözeltisine asetik asit anhidridi ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> damlatılınca

zümrüt yeşili bir renk oluşur ki bu reaksiyona **Lieberman-Buchard reaksiyonu** denir

- Kolesterolün kloroformlu ortamda sadece  $H_2SO_4$  ile kırmızı renk oluşturması **Salkowski reaksiyonu** olarak bilinir.
- Kolesterolün reaktiflerle verdiği kırmızı ya da yeşil renkler, halokromlar adını alırlar; bunlar, kolesterolün polimerleşerek yüksek molekül ağırlıklı doymamış hidrokarbonların oluşmasına bağlanmaktadır (Altınışık, 2006).

### 5.1.2. Kolesterolün biyofonksiyonları

- Kolesterol, impulsların oluştuğu ve taşındığı beyin ve sinir sisteminde yalıtıcılık görevi görür.
- Kolesterol, insan ve hayvanlarda hücre membranları ve subsellüler partiküllerin yapısal elemanlarındanıdır.
- Kolesterol, hayvansal dokularda en çok beyin, sinir dokusu, adrenal bezler, ve yumurta sarısında hem serbest halde hem de esterleşmiş halde bulunur.
- Kolesterol, antihemolitik etkiye sahiptir.
- Serbest kolesterol, mikrozomlardaki bazı enzimlerin regülasyonuna katkıda bulunur.
- Kolesterol oksitlenir ve konjuge çift bağ içerirse deride bulunan 7-dehidroksikolesterol meydana gelir; 7-dehidroksikolesterol de UV ışığa maruz kalırsa **kolekalsiferol** (vitamin  $D_3$ ) oluşur.
- Kolesterol, steroid hormonların ve safra asitlerinin de ön maddesidir.
- Kolesterol, insanlarda kardiyovasküler sistem hastalıklarının insidansı ile yüksek kan kolesterol düzeyi arasındaki kuvvetli ilişki nedeniyle en çok sözü edilen lipiddir. Serum kolesterol düzeylerinin yüksekliği ile ateroskleroz arasındaki ilişki, bu hastalığın önlenmesinde veya kontrol altına alınmasında serum kolesterol düzeylerinin kontrolünün faydalı olabileceğini göstermiştir. Sağlıklı erişkin bir şahsın açlık serum total kolesterol düzeyi, kardiyovasküler risk oluşturmaması için, %200 mg'ın altında olmalıdır. Kolesterolün birçok membranın yapısındaki ve steroid hormonlar ile safra

asitlerinin prekürsörü olarak rolü de önemlidir.

- Kolesterol, hayvansal kökenli bir steroiddir; ilk kez 1775 yılında insan safra taşından izole edilmiştir; insan safrasında bol miktarda bulunur. Kolesterol, lipid sınıfının büyük bir alt grubunu oluşturan steroidlerin bir üyesidir; molekül yapısı, steroid yapıda ortak özellik olan bir steran halkası içerir.
- Kolesterolün steran halkasının 3 nolu karbonunda bir hidroksil ( $-OH$ ) grubu bulunur; 5. ve 6. karbonlar arasında bir çift bağ vardır; 10. ve 13. karbonlarda birer metil ( $-CH_3$ ) grubu ve 17 nolu karbondaki 8 karbonlu bir yan zincir bulunur. 3 nolu karbondaki hidroksil grubu ile 10 nolu karbondaki metil grubu uzayda düzlemin aynı tarafında ve halka yüzeyinin üstünde bulunurlar ki molekülün bu biçimine cis- veya  $\beta$ -konfigürasyon denir(Altınışık, 2006).

## 6. MATERYAL VE YÖNTEM

### 6.1. Materyal

Deney çalışmalarında; 400 mesh' lik elek, etüv, elektronik terazi, film kutuları, cam malzemeler, cam tüpler, beher, erlen, pipet, mezür, balon joje, huni, Işığı geçirmeyen 30-50 ml'lik cam şişeler, 1cm'lik UV küveti, magnetik karıştırıcı, Tutmaç Kili, kil değirmeni, çekiç, demir bloklar, benzen,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  tuzu, KCl tuzu,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tuzu, %94 kolesterol ( $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$ ), saf su, Santrifüj cihazı, AAS ve UV gibi materyaller kullanılmıştır.

**Çizelge 6.1.** Analizlerde kullanılan maddeler

Bileşik	Molekül ğırlığı(g/mol)	Element	Molekül Ağırılığı (g/mol)
NaCl	58,50	Na	23,00
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	107,02	Ca	40,08
KCl	74,50	K	39,10
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	203,30	Mg	24,31
%94 Kolesterol	386,65		

### 6.2. Yöntem

Deneyde kullanılan kil numunesi, Van İli, Gürpınar İlçesi, Tutmaç Köyü civarında çıkarılan kil ocağından alındı. Alınan kil numunesi kurutuldu. Kurutulan kil değirmende öğütüldükten sonra 400 mesh (0.038 mm)'lik elekten geçirildi. Daha sonra kil numunesi etüvde 24 saat boyunca  $110^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta ısıtılarak kurutuldu. Sonunda kil numunesi adsorpsiyon işleminde kullanılmak üzere bir desikatörde muhafaza edildi.

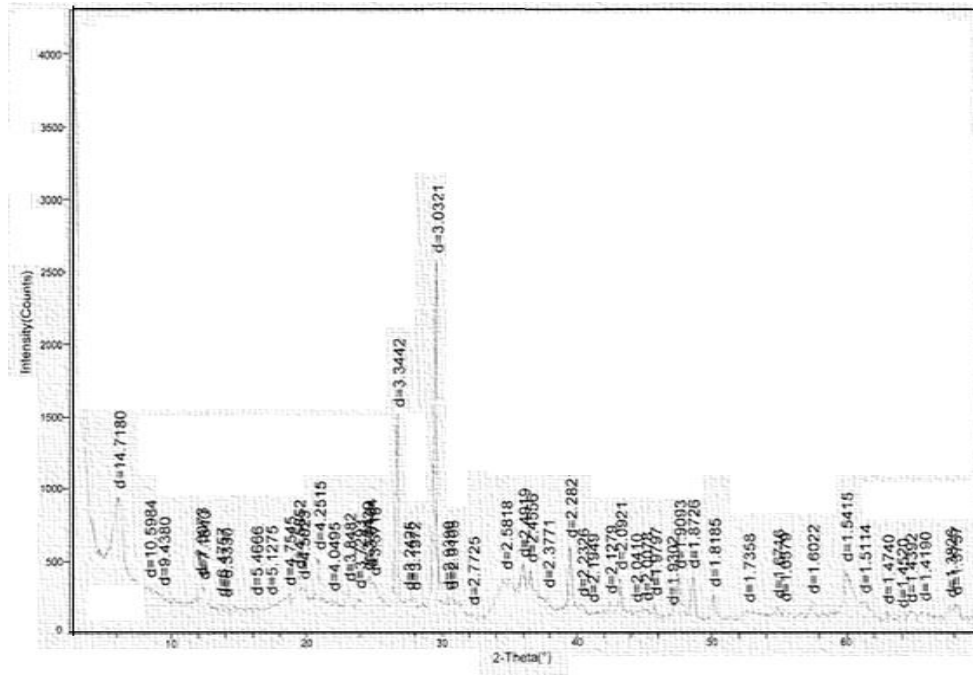
Adsorbat olarak kullanılan  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  iyonları ve kolesterol içeren her biri ayrı ayrı 0.1 M 50 ml'lik stok çözeltiler hazırlandı.  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  iyonları içeren bileşiklerden sulu çözeltiler hazırlamak için çözücü olarak saf su, kolesterolü çözmek için de organik çözücü olarak benzen kullanılmıştır. Bu stok çözeltilerden

adsorpsiyon işlemlerinde kullanılmak üzere, 0.01 M, 0.02 M, 0.03 M, 0.04 M, 0.05 M ve her biri ayrı ayrı 20'şer ml'lik çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltilere, 0.2 g kil ilave edildi ve çözeltiler 20 dakika süreyle mağnetik karıştırıcıyla karıştırılarak oda sıcaklığında adsorpsiyon işlemleri gerçekleştirildi. Bu işlem her bir numune için ayrı ayrı yapıldı, daha sonra numuneler santrifüj edildi. Süzüntüdeki  $Ca^{+2}$ ,  $K^{+}$ ,  $Na^{+}$  ve  $Mg^{+2}$  iyonlarının miktarları Atomik Adsorpsiyon Spektroskopisi(AAS)cihazı ile analiz edildi. Ayrıca 0.1 M 50 ml'lik kolesterol stok çözeltilerinden 0.01 M, 0.02 M, 0.03 M, 0.04 M, 0.05M ve 20'şer ml'lik standart kolesterol çözeltileri hazırlanarak Ultraviyole Spektrofotometresinde(UV)okundu. Kolesterol stok çözeltilerinden adsorpsiyon işlemlerinde kullanılmak üzere, 0.01 M, 0.02 M, 0.03 M, 0.04 M, 0.05 M ve 20'şer ml'lik çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltilere 0.2 g kil ilave edilerek ve çözeltiler 20 dakika süreyle mağnetik karıştırıcıyla karıştırılarak oda sıcaklığında adsorpsiyon işlemleri gerçekleştirildi. Daha sonra numuneler santrifüj edildi. Süzüntüdeki kolesterol miktarı Ultraviyole Spektrofotometresinde(UV)okundu. Ham kilde bulunan sodyum, potasyum, mağnezyum ve kalsiyum metal iyonlarının desorpsiyonla çözeltilere geçme ihtimaline karşı analizleri yapılarak deney sonuçlarının olumsuz etkilenmemesi için miktarları hesaplanarak sonuçlardan çıkarılmıştır.

## 7. BULGULAR

### 7.1. Tutmaç Kilinin Analizi

Çalışmalarımızda kullandığımız XRD analiz sonucu aşağıda verilmiştir.



Şekil 7.1. X-Ray difraksiyon analizi.

Şekil 7.1'de XRD analiz sonuçlarına göre aşağıdaki kil tipleri olduğu bulunmuştur:

- Karışık tabakalı kil minarelleri
- [Simhtit (hakim)+klorit],[İllit +Simektit] çokaz
- Kalsit
- Kuvars
- Serpentin gurubu mineral
- Ferdipet gurubu mineral(çok az)
- Rengi yeşilimsidir.

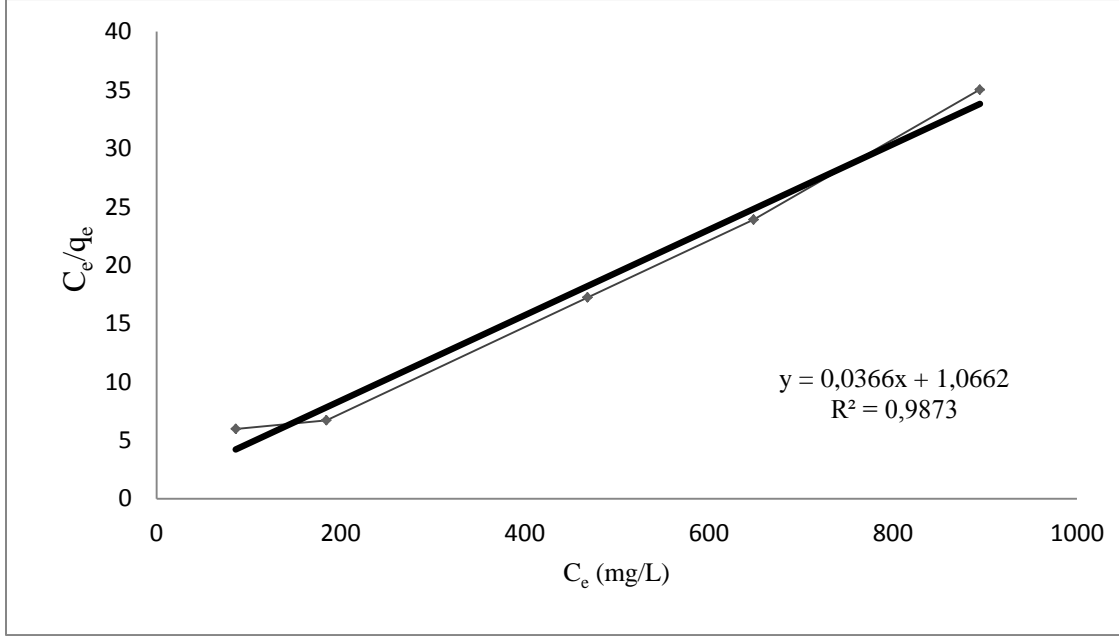


**Şekil 7.2.** İşlenmemiş doğal Tutmaç Kili.

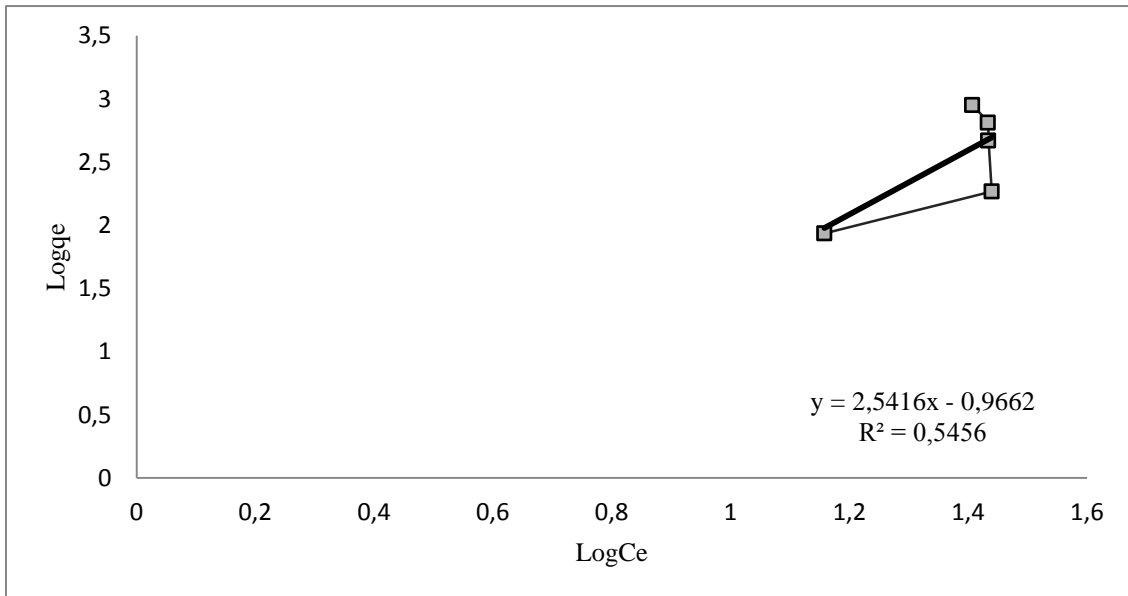


**Şekil 7.3.** 400 Mesh'lik elekten geçirilen Tutmaç Kili.

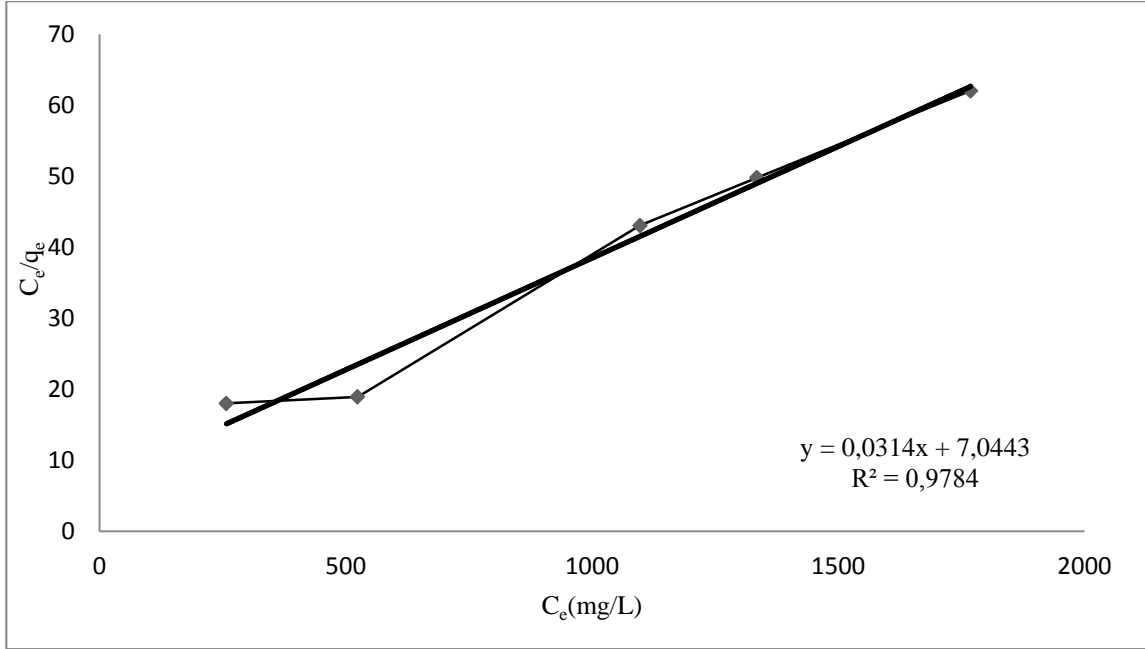
## 7.2. Tutmaç Kili'nin $\text{Na}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{K}^+$ ve Kolesterol Adsorpsiyonu için Hesaplanan Langmiur ile Freundlich İzotermi



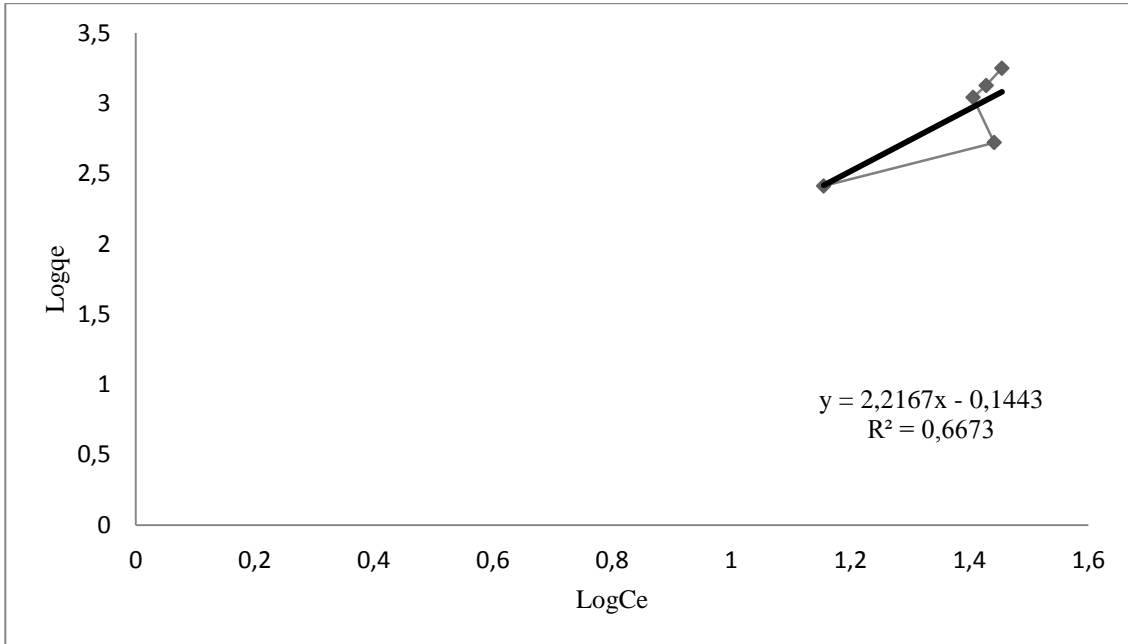
Şekil 7.4. Tutmaç Kili'nin sodyum iyonu adsorpsiyonu için hesaplanan Langmiur izotermi.



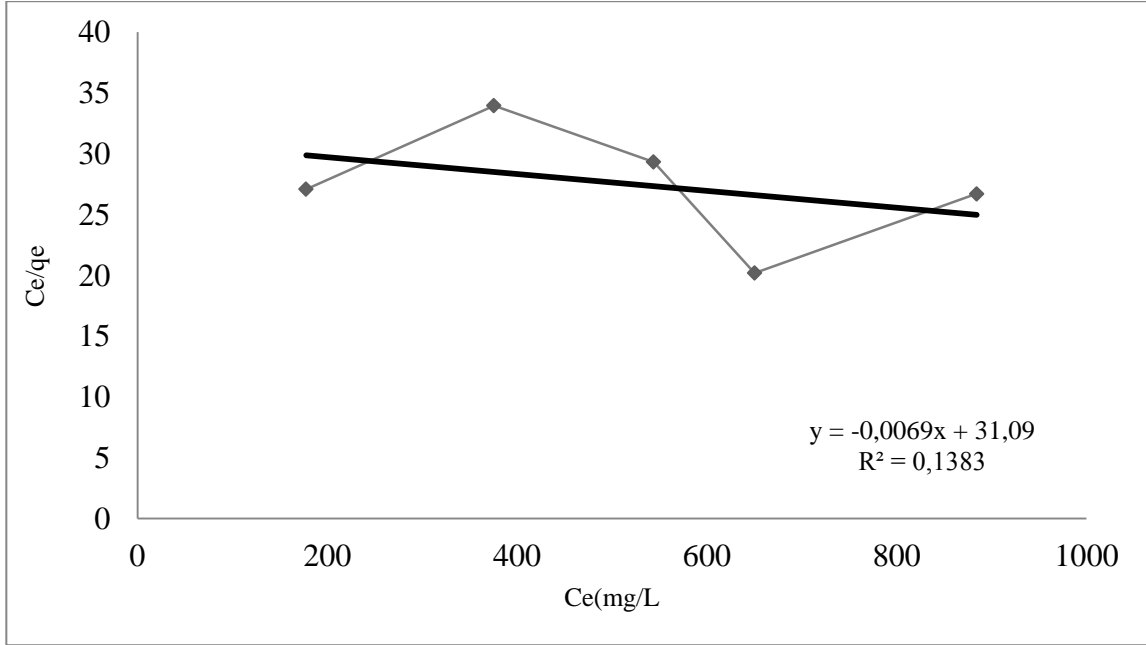
Şekil 7.5. Tutmaç Kili'nin sodyum iyonu adsorpsiyonu için hesaplanan Freundlich izotermi.



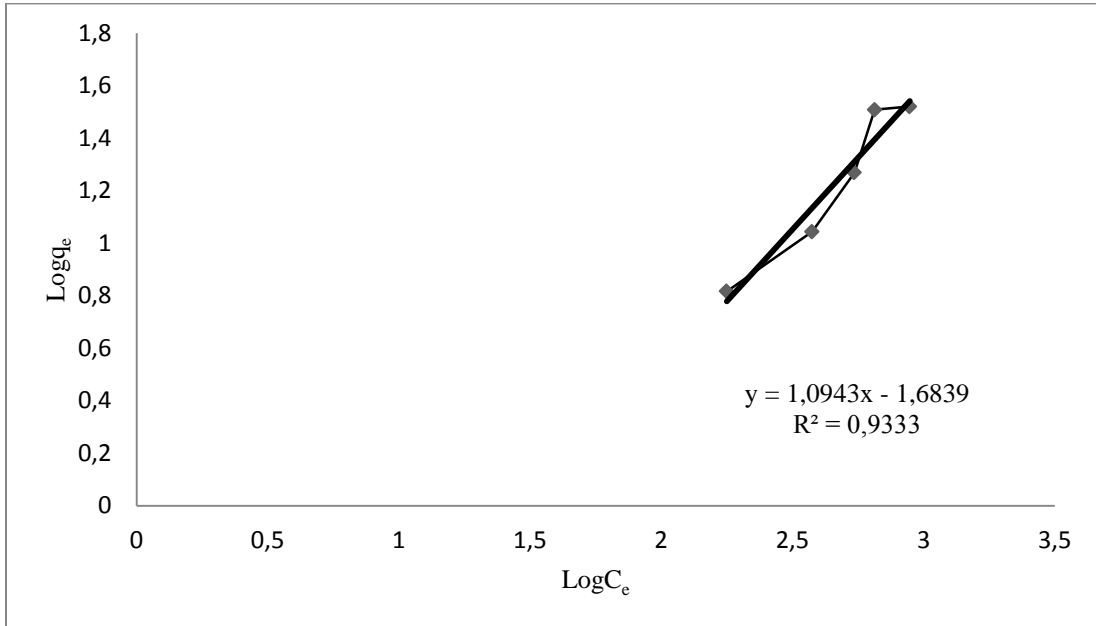
Şekil 7.6. Tutmaç Kili'nin kalsiyum iyonu adsorpsiyonu için hesaplanan Langmiur izotermi.



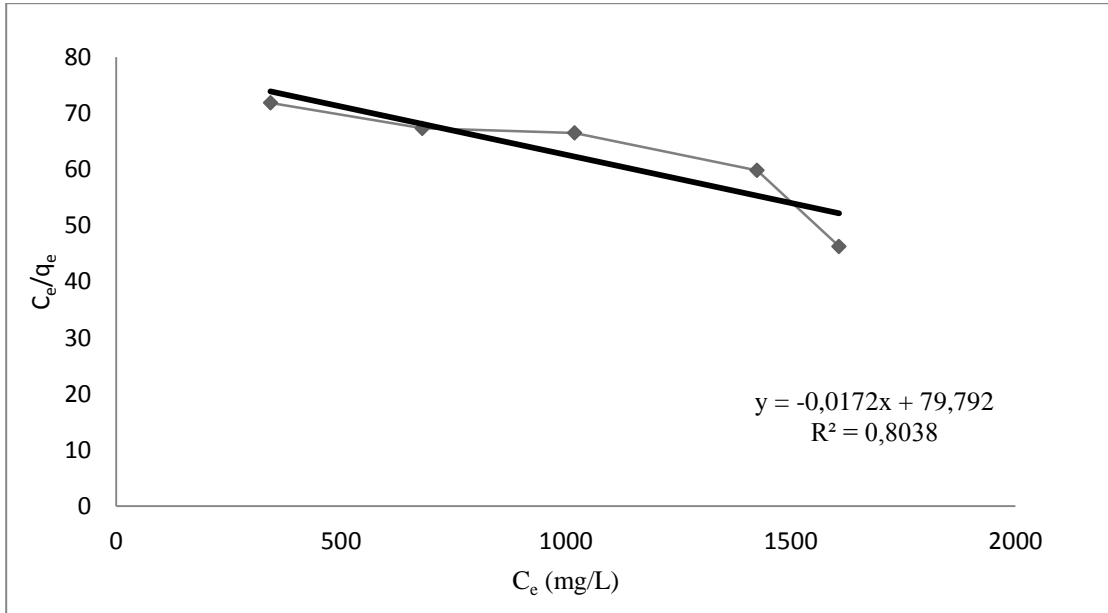
Şekil 7.7. Tutmaç Kili'nin kalsiyum iyonu adsorpsiyonu için hesaplanan Freundlich izotermi.



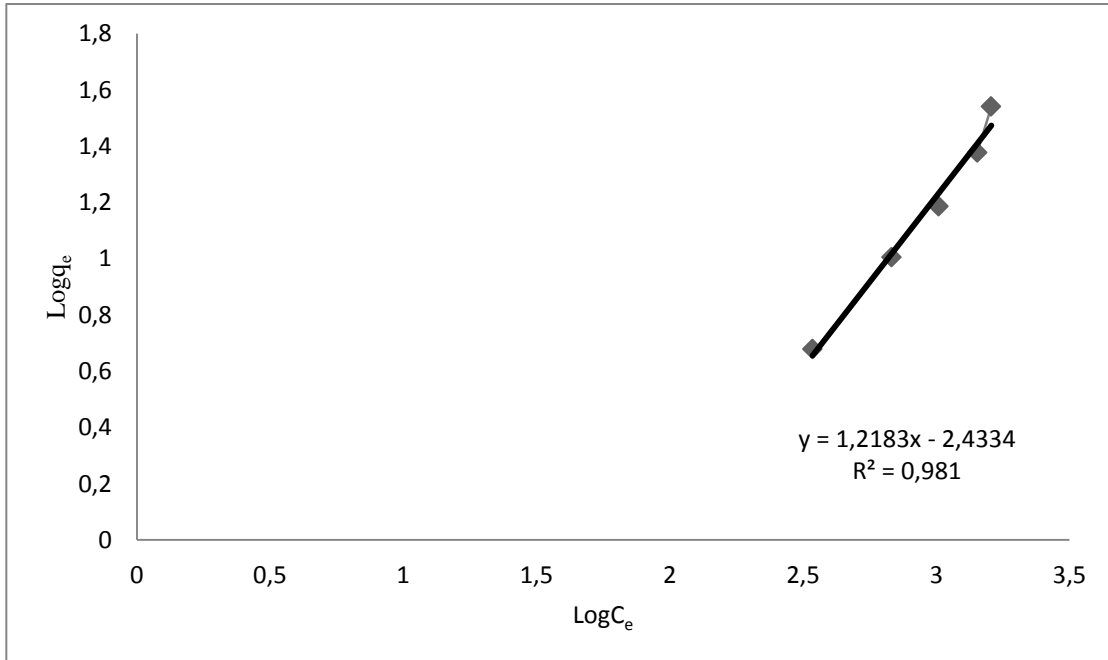
Şekil 7.8. Tutmaç Kili'nin magnezyum iyonu adsorpsiyonu için hesaplanan Langmiur izotermi.



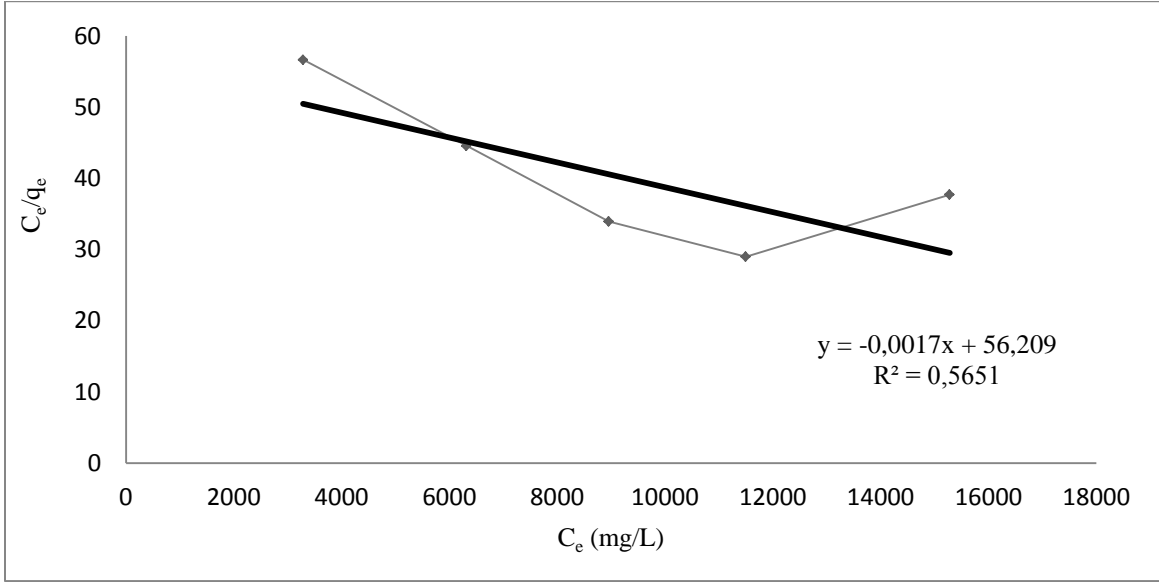
Şekil 7.9. Tutmaç Kili'nin magnezyum iyonu adsorpsiyonu için hesaplanan Freundlich izotermi.



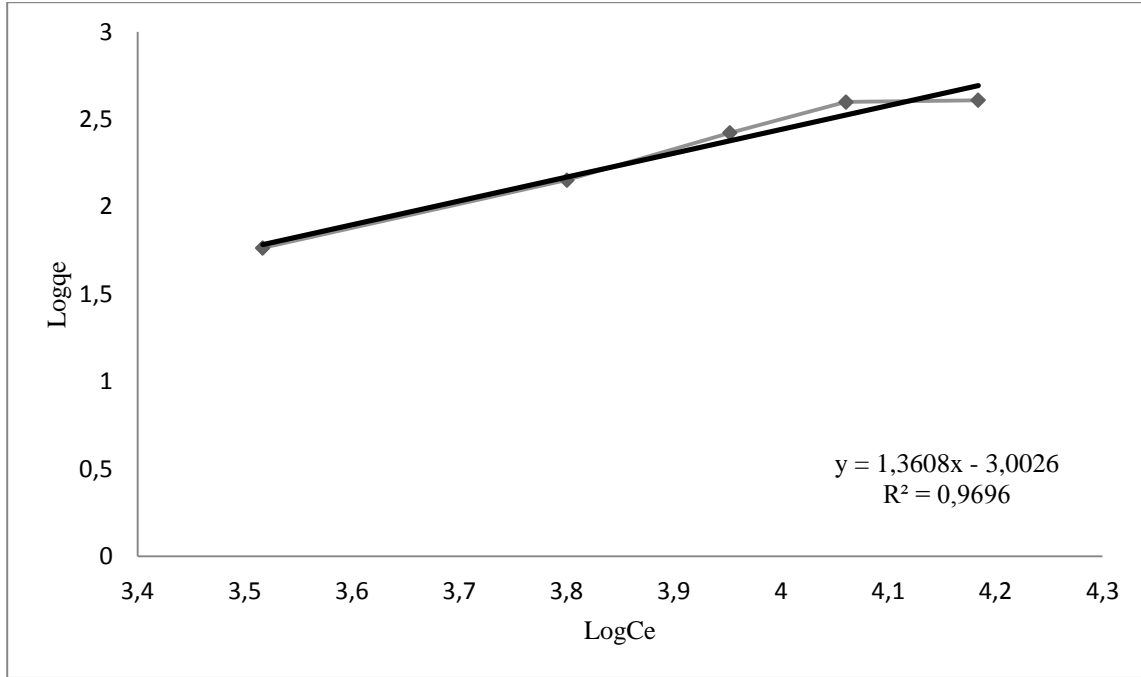
**Şekil 7.10.** Tutmaç Kili'nin potasyum iyonu adsorpsiyonu için hesaplanan Langmiur izotermi.



**Şekil 7.11.** Tutmaç Kili'nin potasyum iyonu adsorpsiyonu için hesaplanan Freundlich izotermi.

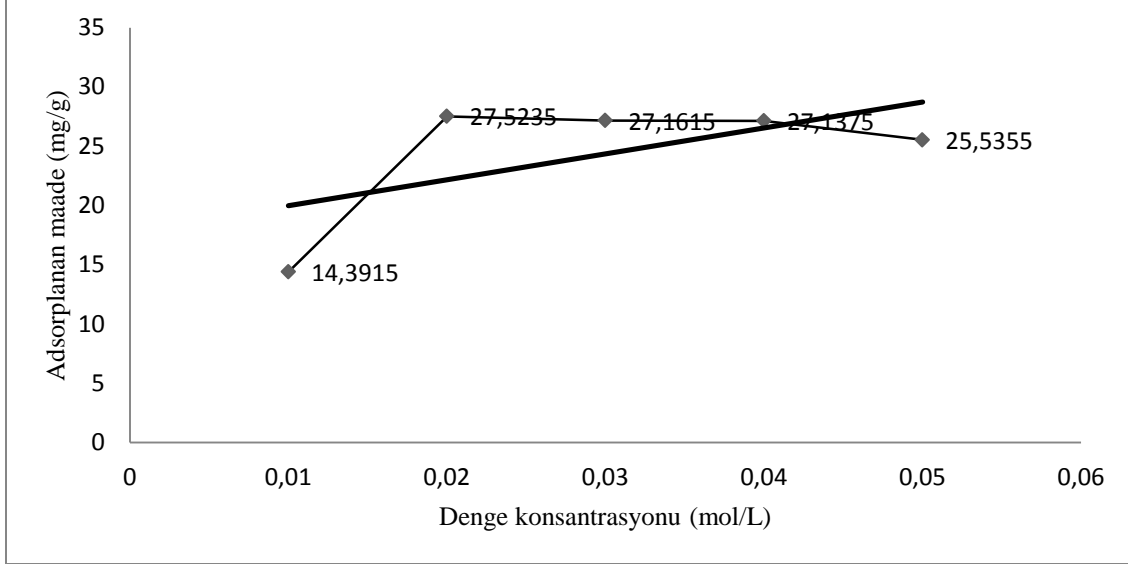


Şekil 7.12. Tutmaç Kili'nin kolesterol adsorpsiyonu için hesaplanan Langmiur izotermi.

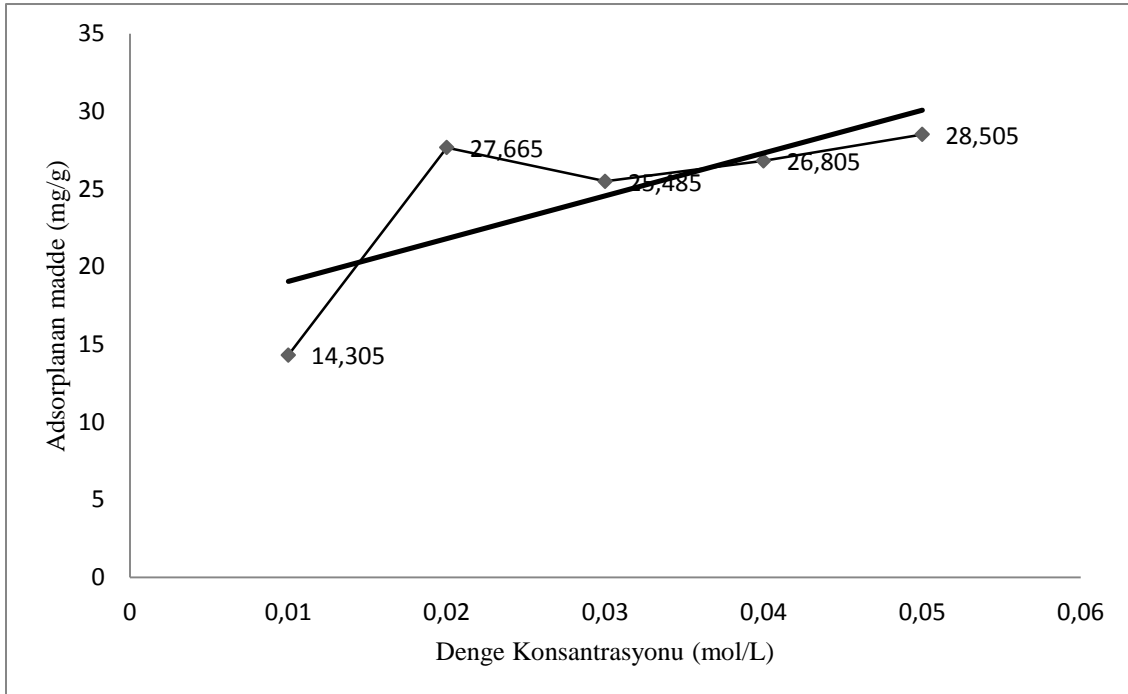


Şekil 7.13. Tutmaç Kili'nin kolesterol adsorpsiyonu için hesaplanan Freundlich izotermi.

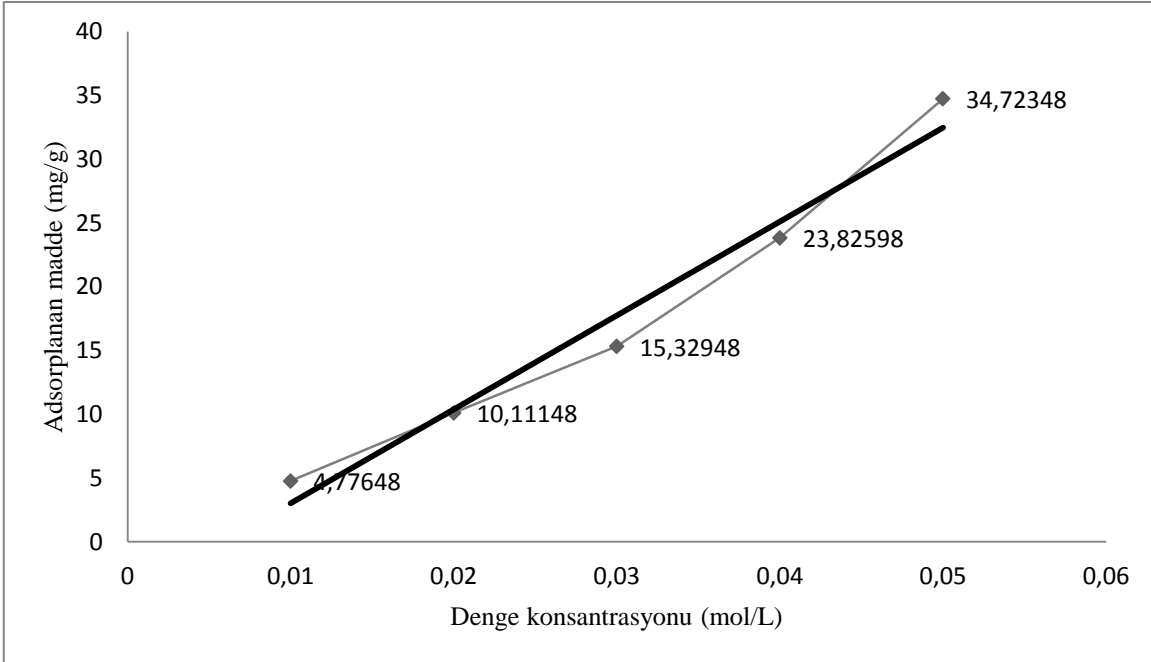
### 7.3. Tutmaç Kili Üzerindeki $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ İyonların ve Kolesterolün Adsorpsiyon Madde Miktarları



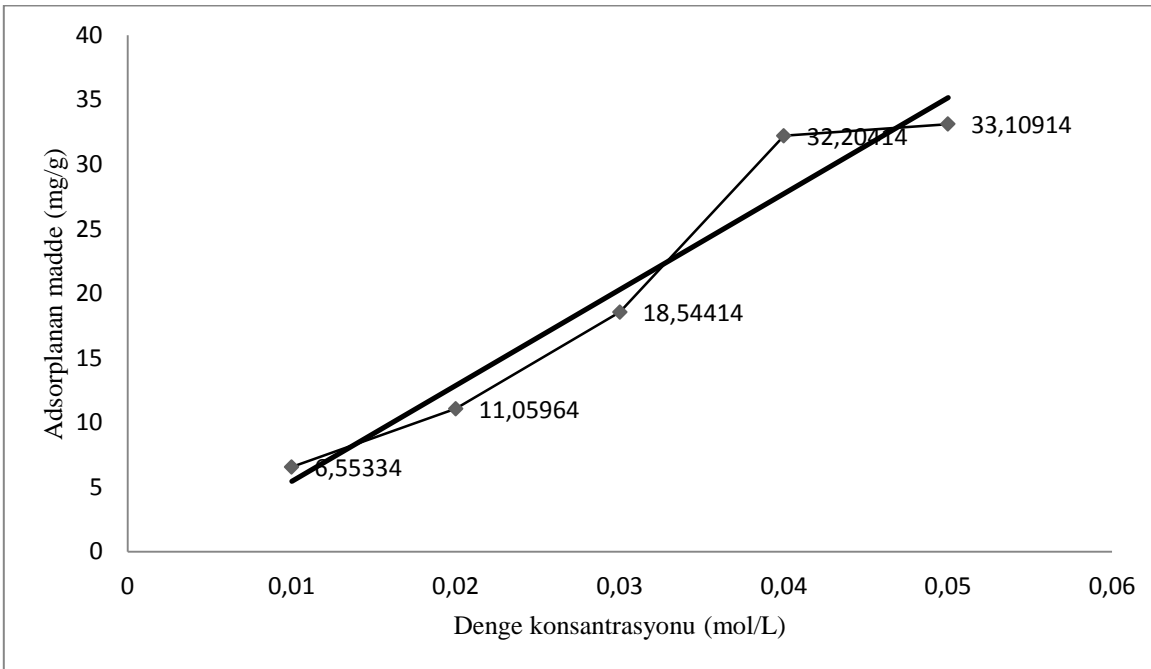
Şekil 7.14. 293 K Tutmaç Kili üzerindeki  $\text{Na}^+$  iyonun adsorpsiyonu.



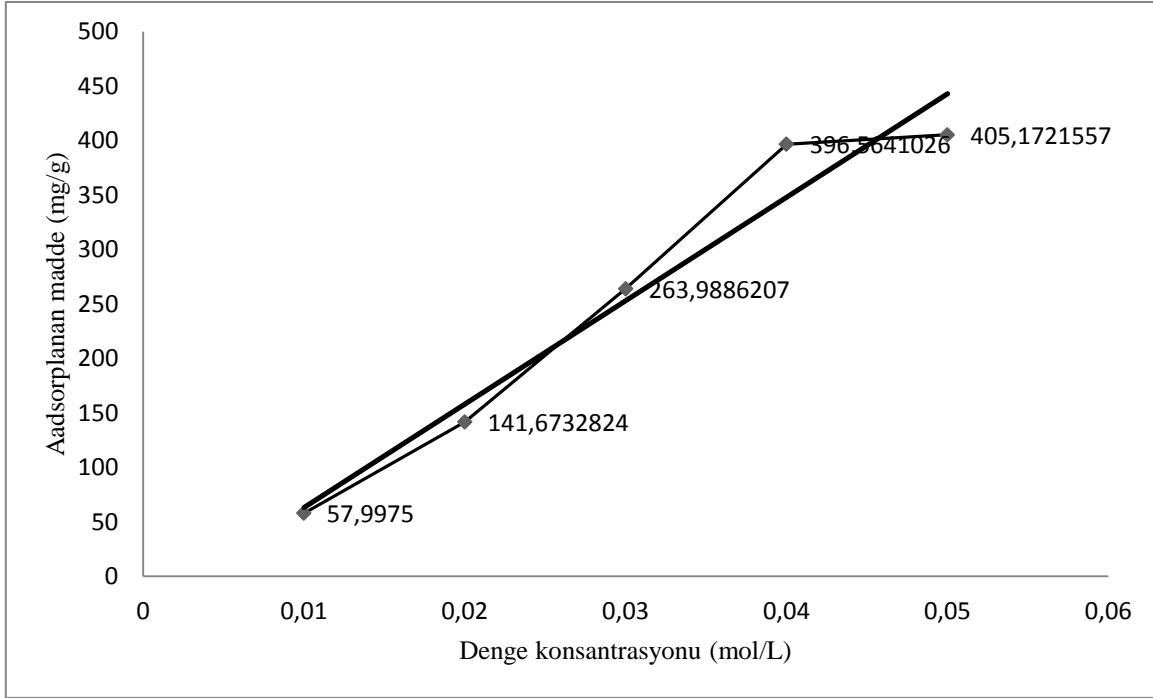
Şekil 7.15. 293 K Tutmaç Kili üzerindeki  $\text{Ca}^{2+}$  iyonun adsorpsiyonu.



Şekil 7.16. 293 K Tutmaç Kili üzerindeki  $K^+$  iyonun adsorpsiyonu.



Şekil 7.17. 293 K Tutmaç Kili üzerindeki  $Mg^{2+}$  iyonun adsorpsiyonu.



Şekil 7.18. 293 K Tutmaç Kili üzerindeki kolesterolün adsorpsiyonu.

#### 7.4. Tutmaç Kili Üzerinde Adsorplanan $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ İyonları ve Kolesterol'ün Miktarları

Çizelge 7.1. Farklı derişimlerde kil ile muamele edilen sodyum iyonun adsorpsiyon miktarları

Başlangıç Konsantrasyonları(M)	Adsorplanan madde miktarları(mg)
0.01	2.878
0.02	5.505
0.03	5.432
0.04	5.428
0.05	5.107

**Çizelge 7.2.** Farklı derişimlerde kil ile muamele edilen kalsiyum iyonun adsorpsiyon miktarları

Başlangıç Konsantrasyonları(M)	Adsorplanan madde miktarları(mg)
0.01	2.861
0.02	5.533
0.03	5.097
0.04	5.361
0.05	5.701

**Çizelge 7.3.** Farklı derişimlerde kil ile muamele edilen potasyum iyonun adsorpsiyon miktarları

Başlangıç Konsantrasyonları(M)	Adsorplanan madde miktarları(mg)
0.01	0.955
0.02	2.022
0.03	3.066
0.04	4.671
0.05	6.945

**Çizelge 7.4.** Farklı derişimlerde kil ile muamele edilen mağnezyum iyonun adsorpsiyon miktarları

Başlangıç Konsantrasyonları(M)	Adsorplanan madde miktarları(mg)
0.01	1.311
0.02	2.212
0.03	3.709
0.04	6.440
0.05	6.622

**Çizelge 7.5.** Farklı derişimlerde hazırlanan kolesterolün kil üzerindeki adsorplama miktarları

Başlangıç Konsantrasyonları(M)	Adsorplanan madde miktarları(mg)
0.01	11.599
0.02	28.335
0.03	52.798
0.04	79.313
0.05	147.036

## 8. TARTIŞMA VE SONUÇ

Şekil 7.1’de, XRD cihazı yardımıyla yaptığımız analiz sonucunda Tutmaç Kili’nin bir kil karışımı olduğu( karışık tabakalı kil minarelleri, [Simhtit(hakim)+ klorit], [İllit +Simektit](çok az), kalsit, kuvars, serpentin gurubu mineral, ferdispet gurubu mineral(çok az) tespit edilmiştir.

Bu çalışmada, Tutmaç Kili (adsorban) ile muamele edilen sodyum, kalsiyum, magnezyum, potasyum iyonları ve kolesterolün (adsorbatlar) adsorpsiyon izotermelerinin, adsorpsiyon çalışmalarında oldukça fazla kullanım alanına sahip Langmuir ve Freundlic izotermelerine uyup uymadığı araştırılmıştır. Denge konsantrasyonlarına karşı sodyum, kalsiyum, magnezyum, potasyum iyonları ve kolesterol gibi adsorbatları içeren çözeltilerden Tutmaç Kili tarafından adsorplanan miktarlarını gösteren grafikler çizilmiştir. Elde edilen bu verilerden yararlanılarak tez çalışması kapsamında adsorbanların (Tutmaç Kili) bazı inorganik maddeleri ve kolesterolü adsorpsiyon yetenekleri hakkında bilgi sahibi olmaya çalışılmıştır.

Deneylerde farklı konsantrasyonlarda; sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum iyonlarının ve kolesterolün Tutmaç Kili’ne adsorpsiyonları incelendi. Denge konsantrasyonları adsorpsiyonuna karşı 20 dakikada 0.2 gram kilin sulu çözeltilerden adsorpladığı sodyum, potasyum, kalsiyum ve magnezyum metal iyonlarının (adsorbatlar) miktarları analiz sonuçlarından ölçülüp grafik üzerinde gösterildi. Ayrıca denge konsantrasyonları adsorpsiyonuna karşı 20 dakikada 0.2 gram kilin benzen-kolesterol çözeltilisinden adsorpladığı kolesterolün (adsorbat) miktarları analiz sonuçlarından ölçülüp grafik üzerinde gösterildi. Bu grafikler incelendiğinde denge süresi 20 dk. olarak belirlendi. Çalışmalarda sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum metal iyonları ve organik madde olarak kolesterolün stok çözeltileri hazırlandı ve bu çözeltilerden farklı derişimlerde seyreltme yoluyla yeni çözeltiler hazırlanarak adsorpsiyon işlemlerinde kullanıldı.

Şekil 7.4 ve 7.5’te, Tutmaç Kili’nin  $\text{Na}^+$  iyonu adsorpsiyonu için çizilen grafiklerin korelasyon katsayılarını kıyasladığımızda Langmuir izotermi için  $R^2 = 0,9873$ ; Freundlich izotermi için ise  $R^2=0,5456$  olarak hesaplanmıştır. Tutmaç Kili’nin  $\text{Na}^+$  iyonu adsorpsiyonu

için hesaplanan Langmuir izoterminin korelasyon kat sayısı 1'e daha yakın ve Freundlich izoterminin korelasyon kat sayısından daha büyüktür. Buradan yola çıkarak Tutmaç Kili'nin  $\text{Na}^+$  iyonu adsorpsiyonunu en iyi açıklayan izoterminin Langmuir izoterminin olduğu söylenebilir.

Şekil 7.6 ve 7.7'de, Tutmaç Kili'nin  $\text{Ca}^{2+}$  iyonu adsorpsiyonu için çizilen grafiklerin korelasyon katsayılarını kıyasladığımızda Langmuir izoterminin için  $R^2 = 0,9784$ ; Freundlich izoterminin için ise  $R^2 = 0,6673$  olarak hesaplanmıştır. Tutmaç Kili'nin  $\text{Ca}^{2+}$  adsorpsiyonu için hesaplanan Langmuir izoterminin korelasyon kat sayısı 1'e daha yakın ve Freundlich izoterminin korelasyon kat sayısından daha büyüktür. Tespit edilen sonuçlara göre; Tutmaç Kili'nin  $\text{Ca}^{2+}$  iyonu adsorpsiyonunun izoterminin, Langmuir izoterminin uyduğu belirlendi.

Langmuir izoterminin; adsorban yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır. Langmuir 1916'da belirttiği gibi adsorbantın yüzeyi üzerinde bulunan adsorblama alanları homojendir yani aynı türdeki adsorblama alanlarından meydana gelmiştir (Karaboyacı, 2010).

Şekil 7.8 ve 7.9'da, Tutmaç Kili'nin  $\text{Mg}^{2+}$  iyonu adsorpsiyonu için çizilen grafiklerin korelasyon katsayılarını kıyasladığımızda Langmuir izoterminin için  $R^2 = 0,1383$ ; Freundlich izoterminin için ise  $R^2 = 0,9333$  olarak hesaplanmıştır. Tutmaç Kili'nin  $\text{Mg}^{2+}$  iyonu adsorpsiyonu için hesaplanan Freundlich izoterminin korelasyon kat sayısı 1'e daha yakın ve Langmuir izoterminin korelasyon kat sayısından daha büyüktür. Bu sonuçlara göre; Tutmaç Kili'nin  $\text{Mg}^{2+}$  adsorpsiyonunu en iyi açıklayan izoterminin Freundlich izoterminin olduğu söylenebilir.

Şekil 7.10 ve 7.11'de, Tutmaç Kili'nin  $\text{K}^+$  iyonu adsorpsiyonu için çizilen grafiklerin korelasyon katsayılarını kıyasladığımızda Langmuir izoterminin için  $R^2 = 0,8038$ ; Freundlich izoterminin için ise  $R^2 = 0,9810$  olarak hesaplanmıştır. Tutmaç Kili'nin  $\text{K}^+$  iyonu adsorpsiyonu için hesaplanan Freundlich izoterminin korelasyon kat sayısı 1'e daha yakın ve Langmuir izoterminin korelasyon kat sayısından daha büyüktür. Elde edilen sonuçlardan yola çıkarak Tutmaç Kili'nin  $\text{K}^+$  iyonu adsorpsiyonunun izoterminin Freundlich izoterminin benzerlik göstermektedir.

Şekil 7.12 ve 7.13'te, Tutmaç Kili'nin kolesterol adsorpsiyonu için çizilen grafiklerin korelasyon katsayılarını kıyasladığımızda Langmuir izoterminin için  $R^2 = 0,5651$ ; Freundlich izoterminin için ise  $R^2 = 0,9696$  olarak hesaplanmıştır. Tutmaç Kili'nin kolesterol

adsorpsiyonu için hesaplanan Freundlich izoterminin korelasyon kat sayısı 1'e daha yakın ve Langmuir izotermi korelasyon kat sayısından daha büyük olduğu görüldü. Bu sonuçlara göre; Tutmaç Kili'nin kolesterol adsorpsiyonunu en iyi açıklayan izoterm Freundlich izotermidir. Bunun sebebi, Tutmaç Kili yapısında çok farklı minarel çeşidi barındığından kil yüzey alanları heterojen yani farklı türdeki adsorplama alanlarından teşkil edilmiştir.

Freundlich in 1926 da belirttiği gibi adsorbantın yüzeyi üzerinde bulunan adsorblama alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorblama alanlarından meydana gelmiştir (Karaboyacı, 2010). Tutmaç Kili'nin heterojen yük dağılımlı bir yüzeye sahip olduğu söylenebilir. Tutmaç Kili farklı özellikte kil ve mineral içerdiğinden dolayıdır.

Şekil 7.14'te, 293 K sıcaklığında, Tutmaç Kili'nin  $\text{Na}^+$  iyonu adsorpsiyonunda; denge konsantrasyonuna karşı, gram Tutmaç Kili'nde, adsorplanan sodyum iyonun adsorplanma miktarlarını gösteren grafik çizildi. Grafiğe göre, en yüksek adsorpsiyon 0.02M konsantrasyonunda görüldü. Artan 0.03M, 0.04M ve 0.05M konsantrasyonlarında belirlenen adsorpsiyon miktarlarında ise 0.02M konsantrasyona göre bir artış olmadığı tespit edildi. Yani en yüksek adsorpsiyon 0.02M'da gerçekleşmiştir. Bunun sebebi, Tutmaç Kili yüzeyinin homojen olarak kaplanmasıdır.

Şekil 7.15'te, 293 K sıcaklığında, Tutmaç Kili'nin,  $\text{Ca}^{2+}$  iyonu adsorpsiyonunda; denge konsantrasyonuna karşı, gram Tutmaç Kili'nde, adsorplanan kalsiyum iyonu miktarlarını gösteren grafik çizildi. Artan 0.03M, 0.04M ve 0.05M konsantrasyonlarında belirlenen adsorpsiyon miktarlarında ise 0.02M konsantrasyona göre dikkate alınabilir bir artış olmadığı tespit edildi. Yani grafiğe göre, 0.01M, 0.02M, 0.03M, 0.04M ve 0.05 M konsantrasyonlarında belirlenen adsorpsiyon miktarları incelendiğinde, en yüksek adsorpsiyonun 0.02 M konsantrasyonda olduğu gözlemlendi. Bunun sebebi, Tutmaç Kili yüzeyinin homojen olarak kaplanmasıdır.

Şekil 7.16'da, 293 K sıcaklığında, Tutmaç Kili'nin  $\text{K}^+$  iyonu adsorpsiyonunda; denge konsantrasyonuna karşı, gram Tutmaç Kili'nde, adsorplanan potasyum iyonun adsorplanma miktarlarını gösteren grafik çizildi. Grafiğe göre, artan konsantrasyona karşı Tutmaç Kili'nin adsorbe ettiği potasyum iyonunun miktarı arttığı görüldü.

Şekil 7.17’de, 293 K sıcaklığında, Tutmaç Kili’nin,  $Mg^{2+}$  iyonu adsorpsiyonunda; denge konsantrasyonuna karşı, gram Tutmaç Kili’nde, adsorplanan magnezyum iyonun miktarlarını gösteren grafik çizildi. Grafiğe göre, 0.01M, 0.02M, 0.03M, 0.04M ve 0.05 M konsantrasyonlarında belirlenen adsorpsiyon miktarları incelendiğinde, konsantrasyon arttıkça adsorplanan madde miktarı da artmaktadır.

Şekil 7.18’de, 293 K sıcaklığında, Tutmaç Kili’nin kolesterol adsorpsiyonunda; denge konsantrasyonuna karşı, gram Tutmaç Kili’nin, adsorpladığı kolesterol miktarları grafik üzerinde gösterildi. Grafiğe göre, 0.01M, 0.02M, 0.03M, 0.04M ve 0.05 M konsantrasyonlarında belirlenen adsorpsiyon miktarları incelendiğinde, konsantrasyon arttıkça Tutmaç Kili’nin kolesterolü adsorplama miktarında artış olduğu tespit edildi.

Sonuç olarak, Tutmaç Kili’nin bir kil karışımı olduğu, uygulanan adsorpsiyon izotermelerinden Langmiur ve Freundlich izotermelerine uyduğu tespit edildi. Tutmaç Kili’nin sodyum ve kalsiyum iyonların adsorpsiyon izotermeleri Langmuir izotermine uymuştur. Tutmaç Kili’nin magnezyum, potasyum iyonların ve kolesterolün adsorpsiyon izotermeleri ise Freundlich izotermine uyduğu tespit edildi. Ayrıca sodyum ve kalsiyum inorganik iyonların en yüksek adsorpsiyon kapasitesine 0.02M derişiminde ulaştığı belirlendi. Magnezyum ve potasyum inorganik iyonların adsorpsiyon kapasiteleri ise konsantrasyon artışına bağlı olarak artığı görüldü. Kolesterolün adsorpsiyon kapasitesine bakıldığında, adsorpsiyon kapasitenin konsantrasyon artışına bağlı olarak arttığı söylenebilir.

Tutmaç Kili, bir kil karışımı olduğundan bilimsel çalışmalarda kullanılmak üzere saflaştırma yoluna gidilmeli ve daha detaylı olarak kil karakterizasyonu yapılmalıdır.

## 9. KAYNAKLAR

- Akinci, Ö., 1968. Seramik killeri ve jeolojisi. *Ankara M.T.A. Enstitüsü Dersisi*, **71**: 64-72.
- Aksu, Z., Yener, J., 2001. A Comparative adsorption/biosorption study of mono chlorinated phenols onto various sorbents. *Waste Management*, **21**:695-702.
- Aksu, Z., Çalık, A., Dursun, A. Y., Demircan, Z., 1999. Biosorption of iron(III)-cyanide complex anions to rhizopus arrhizus: application of adsorption isotherms. *Process Biochem*, **34**:483-491.
- Albayrak, F., 1990. *Killerde Ağır Metal Adsorpsiyonlarının İncelenmesi ve Çözüldüden Adsorpsiyon Yöntemiyle Yüzey Alanı Belirlenmesi*(Yüksek Lisans Tezi). AÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Alkan, E., 2008. *Bardakçı Kili Kullanılarak Sulu Çözüldüden Ağır Metal Uzaklaştırılması ve Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). YYÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Anonim, 2103. Garp Linyitleri İşletmesi Müessesinin, AAS cihazı özellikleri ve çalışma prensipleri ile ilgili görüşleri. [http://www.gli.gov.tr/gli\\_lab/Analizlerde Kullanılan Cihazlar](http://www.gli.gov.tr/gli_lab/Analizlerde_Kullanılan_Cihazlar). Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu, Tavşanlı Kütahya. Erişim tarihi: 12.06.2013.
- Anonim,2003. Kil türleri ile ilgili araştırma ve görüşleri. <http://www.mta.gov.tr/turmaden/alan.asp#sepiyolit>. Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, Ankara. Erişim tarihi: 08.08.2012.
- Altınışık M. 2006. Lipidlerin yapısal ve işlevsel özellikleri. <http://www.mikrobik.net/page.php?id=770> . ADÜTF Biyokimya AD, Ankara. Erişim tarihi: 08.08. 2012.
- Başbüyük, M., Forster, C. F., 2003. An examination of adsorption characteristics of a basic dye (maxilon red bl-n) and live activated sludge system. *Process Biochem*, **38**: 1311-1316.
- Bayat, B., 2002. Comparative study of adsorption properties of turkish fly ashes: 1. the case of nickel(II), copper(II) and zinc(II). *Journal of Hazardous Materials*, **95**(3): 251-273.
- Bergaya, F., Lagaly, G., 2001. Surface modification of clay minerals. *Appl Clay Sci*, **19** : 1-3.

- Berkem, A.R., Baykut, S., 1980. *Fizikokimya*. İstanbul Üniv. Yayınları, Yay.No:42, İstanbul. 590.
- Bonczek, J.L., Harris, W.G., Nkedi-Kizza, P., 2002. Monolayer to bilayer transitional arrangements of hexadecyltrimethylammonium cations on namontmorillonite. *Clays Clay Miner*, **50**: 11-17.
- Cara, S., Carcangiu, G., Padalino, G., Palomba, M., Tamanini, M., 2000. The bentonites in pelotherapy: chemical, mineralogical, and technological properties of materials from sardinia deposits (Italy). *Appl Clay Sci*, **16**:117-124.
- Carretero, MI., 2002. Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A Review. *Appl Clay Sci*, **21**:155-163.
- Chang, C.F., Chang, C.Y., Chen, K.H., Tsai, W.T., Shie, J.L., Chen, Y.H., 2004. Adsorption of naphthalene on zeolite from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci*, **277**: 29-34.
- Dabrowski, A., 2001. *Adsorbition From Theory To Practice*. *Adv. Colloid Interface*, **93**: 135-224.
- Dalgıç, A., Kavak O., 2004. Kil Mineralleri ve Sağlık. *Dicle Tıp Dergisi*, **31**(2): 73-78.
- El-Nahhal, Y.Z., Safi, M.J., 2004. Adsorption of phenanthrene on organoclays from distilled and saline water. *J. Colloid Interface Sci*, **269**: 265-273.
- El-Sikaily, A., El Nemr, A., Khaled, A., Abdelwehab, O., 2007. Removal of toxic chromium from wastewater using green alga ulva lactuca and its activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, **148**: 216-228.
- Erdem, B., 2004. *Na-Bentonit ve Organo-Bentonit Üzerine Boya Adsorpsiyonunun İncelenmesi*(Yüksek Lisans Tezi). AÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Fu, X.A., Qutubuddin, S., 2005. Swelling behavior of organoclays in styrene and exfoliation in nanocomposites. *J. Colloid Interface Sci*, **283** :373-379.
- Grim, R.E.,1968. *Clay Mineralogy*, Mc-Graw Hill Company, New York.
- Günay, A., 2007. Application of nonlinear regression analysis for ammonium exchange by natural (Bigadiç) clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, **148**: 708-713.
- Jaynes, W.F., 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.

- Jiang, J.Q, Zeng, Z., 2003. Comparison of modified montmorillonite adsorbents part 11: the effects of the type of raw clays and modification conditions on the adsorption performance. *Chemosphere*, **53**: 53-62.
- Hışıl, Y., 1999. *Enstrümental Gıda Analizleri* I. 2. Baskı. Ege Üniv. Mühendislik Fakültesi Ders Kitapları, Yay. No: 31, Ege Üniv. Basımevi, İzmir. 572.
- Ho, Y.S., 1999. Pseudo second – order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, **34**: 451.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second-order model for sorption processes. *Process Biochem*, **34**: 451-465.
- Karaboyacı, M., 2010. *Modifiye Edilmiş Lignoselülozikler ile Ağır Metal adsorpsiyonu* (Doktora Tezi). SDÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Kayıkçı, N., 1989. *Eskişehir Yöresi Bentonitlerinin Yağ Ağartma Kapasitelerinin Belirlenmesi ve Boyarmadde Adsorpsiyonlarının İncelenmesi* (Doktora Tezi). AÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Keha, E., Kührevioğlu, İ., 1997. *Biyokimya*. Şafak Yayınevi, Yay.No:975-8238-01-9, Erzurum. 636.
- Kırkoğlu MS., 1990. Endüstriyel hammaddeler. *İTÜ Gümüşsuyu*, **1148**:173-175.
- Kumar, K., V., Porkodi, K., 2006. Relation between some two - and three parameter isotherm models for the sorption of methylene blue onto lemon peel. *Journal of Hazardous Materials*, **138**: 633-635.
- Langmuir, I., 1916. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. *Journal of American Chemistry Society*, **38**: 2221-2232.
- Lee, M.L., Novotny, M.L., Bartle, K.D., 1981. Analytical chemistry of polycyclic aromatic compounds. *Academic Press*, New York, A.B.D.
- Lee, Y.S., Kim, S.J., 2002. Adsorption of naphthalene by hdtma modified kaolinite and halloysite. *Appl Clay Sci*, **22**: 55-63.
- Lee S.Y., Kim S.J., Chung, S.Y., Jeong, C.H., 2004. Sorption of hydrophobic organic compounds onto organoclays. *Chemosphere*, **55**: 781-785.
- Ng, J.C.Y., Cheung, W.H., McKay, G., 2003. Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan. *Chemosphere*, **52**:1021-1030.

- Pekin, B., 1985. *Fizikokimya* II. Çağlayan Kitabevi, İstanbul. 738.
- Sabah, E. ve Çelik, S., 1999. Sepiyolit oluşumu, özellikleri, kullanım alanları. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*. 14-15 Ekim 1999, Afyon. 13-15
- Sarıöz, K. ve Nuhoglu, İ., 1992. *Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciligi*. Anadolu Üniv. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Yayınları, Yayın No: 62, Eskişehir. 452
- Sarıkaya, Y., 1969. *Moleküler Elekler (Sentetik Zeolitler) De ve Silikajel'de Adsorblanan Bazı Maddelerin Fiziksel Hallerinin İncelenmesi* (Doktora Tezi, basılmamış). AÜ, Fen Fakültesi, Ankara.
- Sarıkaya, Y., 1993. *Fizikokimya*. Gazi Büro Basımevi, Ankara. 672.
- Seyhan, İ., 1972. Kaolin, bentonit, kil ve tuğla-kiremit toprakları jeolojisi. *MTA Yayınları*, 13: 14-17.
- Suhonen, T.M., Bouwstra, J.A., Urtti, 1999. Chemical enhancement of percutaneous absorption in relation to stratum corneum structural alterations. *J. Control. Release*, 59: 149-161.
- Summa, V., Tateo, F., 1998. The use of pelitic raw materials in thermal centres: Mineralogy, geochemistry, grain size and leaching test. examples from the lucania area (southern Italy). *Appl Clay Sci*, 12:403-417.
- Summa, V., Tateo, F., 1999. Geochemistry of two peats suitable for medical uses and their behaviour during leaching. *Appl Clay Sci*, 15:477-489.
- Önem, Y., 1997. *Sanayi Madenleri*. Kozan Ofset. Ankara. 12-13.
- Ölçer, A., Gönül N., 2002. Perkütan absorpsiyon ve perkütan absorpsiyonu etkileyen faktörler. *Ankara Ecz. Fak. Derg.*, 31 (1): 33-49.
- Özcan, A.S., Erdem, B., 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., Özcan, A., 2005. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite. *Colloids Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects*, 266 : 73-81.
- Özcan, A., Özcan, A.S., 2005. Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite. *J. Hazard Mater*, 125 : 252-259.

- Özcan, A., Öncü, E.M., Özcan, A.S., 2006a. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **277** : 90-97.
- Özcan, A., Öncü, E.M. ve Özcan, A.S., 2006b. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto DEDMA-sepiolite. *J. Hazard. Mater*, **129**: 244-252.
- Özcan, A.S., Erdem, B., Özcan, A., 2004. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite. *J. Colloid Interface Sci*, **280** : 44-54.
- Taylor, R.K.,1985. Cation exchange in clays and mudrocks by methylene blue. *J. Chem. Technol. Biotechnol*, **35**: 195-207.
- Tekin, G., 2004. Perlit ve sepiyolitin amonyumheptamolibdat ile modifikasyonu ve elektrokinetik özellikleri. *Balıkesir Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **6**: 100-114.
- Temkin, M., I., Pyzhev, V., 1940. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta Physiochim URSS*, **12**:327–356.
- Tetik, Ş., 2001. *Killer Üzerine Asit Boyalarının Adsorpsiyonunun İncelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi, basımı yapılmamış). AÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Yalçın, M., 1997. *Çevresel Kirlilik Şartlarının Bentonit Kilinin Şişme/Büzülme Özelliklerine etkisi*(Yüksek Lisans Tezi, basımı yapılmamış). AÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Yücel, Ü., 1992. *Zeolitde Çözüldüğü Adsorpsiyon*(Yüksek Lisans Tezi, basımı yapılmamış). AÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Zeytinbaş, G., 2003. *Tekstil Boyalarının Adsorpsiyonunda Killerin Kullanılması*(Yüksek Lisans Tezi, basımı yapılmamış). AÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Yıldız, A.,1993.*Bazı Yüksek Yağ Asitlerinin Killerle Termal Etkileşmesi*(Yüksek Lisans Tezi). YYÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Yıldız, A.,1999. *Bazı Toksikantların Modifiye Edilmiş Killer Üzerindeki Adsorpsiyonu* (Doktora Tezi). YYÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.

## ÖZ GEÇMİŞ

Alper 1982 yılında Hakkari İli Yüksekova İlçesi Yeşiltaş Köyünde doğdu. İlkokulu, Yeşiltaş köyü İlkokulunda okudu. Ortaokulu, Yüksekova Yatılı İlköğretim Bölge Okulunda okudu. Yüksekova Lisesini okuduktan sonra 1997 yılında Atatürk Üniversitesi, Ağrı Eğitim Fakültesi, Bilgisi Öğretmenliği bölümünde lisans öğrenimine başladı ve 2001 yılında mezun oldu. 2001 yılında Milli Eğitim Bakanlığına bağlı Yüksekova Sabancı İlköğretim Okulunda Fen Bilgisi Öğretmeni olarak göreve başladı. Yüksekova'da değişik okullarda öğretmen ve idareci olarak görev yaptı. 2009 yılında İller arası atama ile Van Merkez Vakıfbank İlköğretim Okuluna atandı. Halen Van Merkez Rekabet Kurumu Ortaokulunda Fen Bilimleri/Fen ve Teknoloji Öğretmeni olarak görev yapmaktadır. 2010 yılında Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya(Fizikokimya) Anabilim Dalı'nda tezli yüksek lisansa başladı.