

**T.C.
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇEŞİTLİ ORGANİK TÜRLERİN SİMEKTİT ARA-YÜZEYİNE SIZMASI

Erdal ŞAHİN

Danışman: Prof. Dr. Bülent ÇAĞLAR

KİMYA ANABİLİM DALI

ERZİNCAN

2019

Her Hakkı Saklıdır

Kabul ve Onay Sayfası

Prof. Dr. Bülent ÇAĞLAR danışmanlığında, Erdal ŞAHİN tarafından hazırlanan bu çalışma 16.07.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Bülent ÇAĞLAR

İmza:

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Serkan GÜNEY

İmza:

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Eda KELEŞ GÜNER

İmza:

Yukarıdaki sonuç Enstitü Yönetim Kurulunun 08/08/2019 tarih ve 31.../5..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Prof. Dr. Mustafa Fatih ERTUGAY
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, şekil ve tabloların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

Bilimsel Etiğe Uygunluk Sayfası

“Çeşitli Organik Türlerin Simektit Ara-yüzeyine Sızması” isimli “Yüksek Lisans” tezimin tarafımda intihal tespit programı ile incelenmiştir. Buna göre tezimde bilimsel etik ihlali ve intihal olarak nitelendirilebilecek herhangi bir durum olmadığını taahhüt ederim. Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir biçimde elde edildiğini; aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi beyan ederim. 16/072019



ERDAL ŞAHİN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÇEŞİTLİ ORGANİK TÜRLERİN SİMEKTİT ARA-YÜZEYİNE SIZMASI

Erdal ŞAHİN

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Bülent ÇAĞLAR

Bu çalışmada, farklı miktarlardaki dodesiltrimetilamonyum ve heksadesiltrimetilamonyum katyonlarının simektitin tabakalar arasına girmesi sağlanarak organo-simektitler hazırlandı. Elde edilen organo-simektit kompozitlerinin yapısal, ısısız, morfolojik ve yüzeysel özellikleri X-ışınları toz kırınımı, seyreltilmiş toplam yansız Fourier Dönüşümlü infrared spektroskopisi, termik analiz yöntemleri, taramalı elektron mikroskopisi, elektroforetik mobilite ve yüzey alanı ölçüm teknikleri kullanılarak incelendi. Sürfaktan katyonlarının simektitin tabakaları arasına girmesi, sürfaktan moleküllerinin simektit katmanları içinde farklı düzenlemelerine bağlı olarak simektitin temel boşluk mesafelerinde çeşitli artışlara sebep oldu. Simektit kilinin organo-katyonlarla modifikasyonu, 3402 ve 1635 cm^{-1} 'deki IR bandlarının şiddetlerini dikkate değer biçimde azaltırken, 2927, 2850, 1472 ve 722 cm^{-1} 'de sürfaktan moleküllerinden kaynaklanan yeni karakteristik IR bandlarının görünmesine yol açmıştır. Termik analiz verileri organo-simektitlerin ham simektite nispeten daha az adsorbe suya sahip olduğunu ve sürfaktan türlerinin de 130-720 °C sıcaklık aralığında uzaklaştığını göstermiştir. Organo-simektitlerin spesifik yüzey alanları, gözenek hacimleri ve mikro gözenek yüzey alanlarının ham simektite nispeten azaldığı, halbuki ortalama gözenek genişliklerinin ise ham simektite nispeten arttığı tespit edilmiştir. Bunlara ilaveten, simektit katmanlar arasına yerleşmiş sürfaktan katyonları, ham simektitin morfolojisinde ve elektroforetik mobilite değerlerinde önemli değişikliklere sebep olmuştur.

2019, 60 sayfa

Anahtar Kelimeler: Araya-sızma, Dodesiltrimetilamonyum, Heksadesiltrimetilamonyum, Kil, Organo-simektit, Simektit, Sürfaktan.

ABSTRACT

Master Thesis

INTERCALATION OF VARIOUS ORGANIC SPECIES INTO SMECTITE INTERLAYER

ERDAL ŞAHİN

Erzincan Binali Yildirim University
Institute of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Bülent ÇAĞLAR

In the present study, organosmectites were prepared by intercalation of dodecyltrimethylammonium and hexadecyltrimethylammonium cations at various ratios into interlayer of smectite. Structural, thermal, morphological and textural properties of the synthesized organo-smectites were investigated by using powder X-ray diffraction, attenuated total reflection Fourier transform infrared, thermal analyses, scanning electron microscopy, electrophoretic mobility and surface area measurement techniques. The intercalation of the surfactant cations into the interlayer of the smectite lead to varied increases in the basal distances depending on the different arrangements of the surfactant molecules. Modification of smectite with organo-cations led to appreciable decreases in the intensities of the bands at 3402 and 1635 cm^{-1} and the new characteristic vibrational FT-IR bands at 2927, 2850, 1472 and 722 cm^{-1} originating from the surfactant molecules were appeared. Thermal analysis data showed that all organo-smectites had lower adsorbed water losses than raw and the removal of surfactant species occurred in the temperature range of 130-720 °C. The specific surface areas, pore volumes and micropore surface areas of organo-smectites decreased while the average pore width of these species increased with respect to that of raw smectite. In addition, the surfactant cations located in the interlayer spaces caused significant alterations in electrophoretic mobility values and morphology of raw smectite.

2019, 60 pages

Key Words: Clay, Intercalation, Dodecyltrimethylammonium, Hexadecyltrimethylammonium, Organo-smectite, smectite, surfactant.

TEŐEKKÖR

Tez alıŐmalarımnda bilgi, tecrÖbe ve muhabbetiyle her tÖrlÖ yardım ve desteğini esirgemeyen ok değerli danışman hocam Prof. Dr. BÖlent AğLAR'a en samimi dileklerle çok teŐekkÖr ederim. Tez çalıŐmam sÖresince öneri ve yardımlarıyla beni yÖnlendiren Erzincan Binali Yıldırım Öniversitesi Fen-Edebiyat FakÖltesi Kimya BÖlÖmÖ'nÖn saygı değer hocalarına ve arkadaşlarıma teŐekkÖr ederim. Hayatımın her anında maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen çok sevgili ve biricik eŐim Reyhan ŞAHİN ve canım ocuklarım Ömer ve Zeynep'e sevgi ve teŐekkÖrlerimi sunarım.

Erdal ŞAHİN
Temmuz, 2019

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
3. KURAMSAL TEMELLER	9
3.1. Killer.....	9
3.2. TO Tabakalı Kil Minerallerinde Araya-Sızma Prosesleri.....	13
3.3. TOT Tabakalı Kil Minerallerinde Araya-Sızma Prosesleri.....	15
4. MATERYAL ve YÖNTEM	18
4.1. Materyal.....	18
4.2. Yöntem.....	18
4.2.1. Ham, Na-S ve organo-simektitlerin hazırlanması.....	18
4.2.2. Karakterizasyon teknikleri.....	19
5. ARAŞTIRMA BULGULARI	20
5.1. Ham, Na-S ve DDTMA-S Numunelerinin Toz X-ışınları Kırınım Verileri.....	20
5.2. Ham, Na-S ve DDTMA-S Numunelerinin ATR FT-IR Verileri.....	23
5.3. Ham, Na-S ve DDTMA-S Numunelerinin Termik Analiz Verileri.....	25
5.4. Ham, Na-S ve DDTMA-S Numunelerinin SEM Ölçümleri.....	29
5.5. Ham, Na-S ve DDTMA-S Numunelerinin Elektroforetik Mobilite Ölçümleri.....	30
5.6. Ham, Na-S ve DDTMA-S Numunelerinin Yüzey Alanı Ölçüm Verileri.....	31
5.7. Ham, Na-S ve HDTMA-S Numunelerinin Toz X-ışınları Kırınım Verileri.....	33
5.8. Ham, Na-S ve HDTMA-S Numunelerinin ATR-FT-IR Verileri.....	36
5.9. Ham, Na-S ve HDTMA-S Numunelerinin Termik Analiz Verileri.....	37
5.10. Ham, Na-S ve HDTMA-S Numunelerinin SEM Ölçümleri.....	41
5.11. Ham, Na-S ve HDTMA-S Numunelerinin Elektroforetik Mobilite Ölçümleri.....	41
5.12. Ham, Na-S ve HDTMA-S Numunelerinin Yüzey Alanı Ölçüm Verileri.....	44

6. SONUÇLAR	48
KAYNAKLAR	50
EKLER	60
Ek-1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar	60
ÖZGEÇMİŞ	61



ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1. Tetrahedral ve oktahedral birim hücreleri.....	12
Şekil 3.2. TO-tipi silikat yapısı	12
Şekil 3.3. TOT-tipi tabaka silikat yapısı.	13
Şekil 3.4. Nikotinamid molekülünün kaolin tabakaları arasındaki gösterimi (Cağlar, 2012).	15
Şekil 3.5. Tabakalar arasına yerleşen organik katyonların muhtemel konfigürasyonları (a) tek tabaka, (b) çift tabaka, (c) yalancı üçlü tabaka ve (d) Paraffin yapı (Zawrah vd., 2014).	17
Şekil 3.6. Benzildesiltrimetilamonyum (BDTA) katyonunun bentonit tabakaları arasındaki düzenlenmesi ile benzen ve dimetilftalat adsorpsiyonu (Guegan, 2019).	17
Şekil 5.1. Ham simektitin toz X- ışınları kırınım deseni.....	21
Şekil 5.2. (a) Ham, (b) Na-S ve (c-h) DDTMA-S; (c) 0,5 KDK, (d) 1,0 KDK, (e) 1,5 KDK, (f) 2,0 KDK, (g) 2,5 KDK, (h) 3,0 KDK, temel boşlukları.	22
Şekil 5.3. DDTMA katyonunun simektit tabakaları arasına yerleşme biçimleri (Cağlar vd., 2016).	23
Şekil 5.4. (a) Ham, (b) Na-S ve (c-h) DDTMA-S; (c) 0,5 KDK, (d) 1,0 KDK, (e) 1,5 KDK, (f) 2,0 KDK, (g) 2,5 KDK, (h) 3,0 KDK, ATR FT-IR verileri.....	25
Şekil 5.5. (a) Ham, (b) Na-S ve (c-h) DDTMA-S; (c) 0,5 KDK, (d) 1,0 KDK, (e) 1,5 KDK, (f) 2,0 KDK, (g) 2,5 KDK, (h) 3,0 KDK, termik analiz eğrileri.....	28
Şekil 5.6. (a) Ham, (b) Na-S ve (c-h) DDTMA-S; (c) 0,5 KDK, (d) 1,0 KDK, (e) 1,5 KDK, (f) 2,0 KDK, (g) 2,5 KDK, (h) 3,0 KDK, SEM görüntüleri.	29
Şekil 5.7. (a) Ham, (b) Na-S ve (c-h) DDTMA-S; (c) 0,5 KDK, (d) 1,0 KDK, (e) 1,5 KDK, (f) 2,0 KDK, (g) 2,5 KDK, (h) 3,0 KDK, adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri.....	32
Şekil 5.8. (a) Ham, (b) Na-S ve (c-h) HDTMA-S; (c) 0,5 KDK, (d) 1,0 KDK, (e) 1,5 KDK, (f) 2,0 KDK, (g) 2,5 KDK, (h) 3,0 KDK, temel boşlukları.	35
Şekil 5.9. (a) Ham, (b) Na-S ve (c-h) HDTMA-S; (c) 0,5 KDK, (d) 1,0 KDK, (e) 1,5 KDK, (f) 2,0 KDK, (g) 2,5 KDK, (h) 3,0 KDK, ATR FT-IR verileri.....	37
Şekil 5.10. (a) Ham, (b) Na-S ve (c-h) HDTMA-S; (c) 0,5 KDK, (d) 1,0 KDK, (e) 1,5 KDK, (f) 2,0 KDK, (g) 2,5 KDK, (h) 3,0 KDK, termik analiz eğrileri.....	40
Şekil 5.11. (a) Ham, (b) Na-S ve (c-h) HDTMA-S; (c) 0,5 KDK, (d) 1,0 KDK, (e) 1,5 KDK, (f) 2,0 KDK, (g) 2,5 KDK, (h) 3,0 KDK, SEM görüntüleri.	42
Şekil 5.12. (a) Ham, (b) Na-S ve (c-h) HDTMA-S; (c) 0,5 KDK, (d) 1,0 KDK, (e) 1,5 KDK, (f) 2,0 KDK, (g) 2,5 KDK, (h) 3,0 KDK, zeta potansiyel-pH eğrileri.....	43

Şekil 5.13. (a) Ham, (b) Na-S ve (c-h) HDTMA-S; (c) 0,5 KDK, (d) 1,0 KDK, (e) 1,5 KDK, (f) 2,0 KDK, (g) 2,5 KDK, (h) 3,0 KDK, adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri.....47



TABLolar LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 3.1. Kil minerallerinin sınıflandırılması.	10
Tablo 5.1. Ham, Na-S ve DDTMA-S numunelerin bazı termik analiz verileri.	27
Tablo 5.2. Ham, Na-S ve DDTMA-S numunelerin elektroforetik mobilite verileri.	30
Tablo 5.3. Ham, Na-S ve DDTMA-S numunelerinin bazı dokusal parametreleri.....	33
Tablo 5.4. Ham, Na-S ve HDTMA-S numunelerinin termik analiz verileri.....	39
Tablo 5.5. Ham, Na-S ve HDTMA-S numunelerinin elektroforetik mobilite değerleri.	44
Tablo 5.6. Ham, Na-S ve HDTMA-S numunelerinin bazı dokusal parametreleri.....	46

SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

H	Hidrojen
Na	Sodyum
S	Simektit
% T	Yüzde geçirgenlik

Kisaltmalar

BET	Brunauer Emmett Teller
DDTMA	Dodesiltrimetilamonyum katyonu
DTA	Diferansiyel Termik Analiz
DTG	Türevsel Termogravimetri
EDX	Enerji yayımlı X-ışınları
FT-IR	Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HDTMA	Hekzadesiltrimetilamonyum katyonu
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KDK	Katyon değiştirme kapasitesi
NMR	Nükleer manyetik rezonans
SEM	Taramalı elektron mik
TG	Termogravimetri
TOT	Tetrehedral oktahedral tetrahedral
XRD	X-ışınları toz kırınımı

1. GİRİŞ

Kil mineralleri, güçlü adsorpsiyon kabiliyetleri, büyük yüzey alanı, gözeneklilik, yüksek katyon değişim kapasiteleri, iyi hidrasyon özellikleri ve mükemmel genişleyebilme özellikleri sebebiyle birçok endüstri alanında adsorban, iyon değiştirici, katkı maddesi, reolojik kontrol ajanı ve katalizör olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Grim ve Rowlands, 1942; Harvey ve Murray, 1997; Murray, 2000; Lagaly, 2006; Lagaly vd., 2006; Hrachova vd., 2007; Karaguzel vd., 2010; Karakaya vd., 2011; Hu vd., 2013). Bununla birlikte, yüzey kimyası ve doğal kil minerallerinin yapısal özellikleri, çeşitli endüstriyel alanlarda potansiyel uygulamalarını sınırlamaktadır. Bu sebeple, geçtiğimiz son on yılda, killerin modifikasyonu ile ilgili çeşitli yöntemler kullanılarak birçok araştırma yapılmıştır (Tabak vd., 2007; Caglar vd., 2009; Kahr ve Madsen, 2010; Gil vd., 2011; Kar vd., 2013; Jeenpadiphat ve Tungasmita, 2013). Bunun sonucunda yeni bir materyal sınıfı türetilmiş ve buna da organo-kil denilmiştir. Organo-filizasyon süreci, kil minerallerinin tabakalar arası ortamını ve yüzey özelliklerini değiştirmek için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir (Sun vd., 2013; Liu vd., 2009; Gu vd., 2014; Koyuncu vd., 2011). Organo-killer, katyonik, anyonik, iyonik olmayan ve amfoterik gibi çeşitli tip ve boyutlardaki yüzey aktif maddelerin killerin tabakaları arasına yerleştirilmesiyle hazırlanır (He vd., 2010; Zu vd., 2010; Zhu vd., 2011; Naveau vd., 2011 ; Zawrah vd., 2014). Bilhassa katyonik yüzey aktif maddeler kullanılarak organo-kil sentezi daha yaygın kullanılmaktadır. Bu organik katyonlar kilin tabakaları arasına daha önceden yerleştirilmiş inorganik katyonlarla yer değiştirilerek organo-killer oluşturulur. Eğer organik katyonlar aşırı miktarda kullanılırsa bu organik katyonların ikincil adsorpsiyonu kilin iç veya dış yüzeyine hidrofobik etkileşimlerle gerçekleşir (Sallez vd., 2000; Yariv ve Lapedes, 2005). Kil parçacıkları genel olarak siloksan tabakası yüzeyindeki anyonik yüklerden ve pH bağımlı kenarlarından olmak üzere negatif bir net yüke sahiptir (Torn vd., 2003; Delgado vd., 2007). Katyonik yüzey aktif maddelerin kil tabakaları arasına yerleşmesi kilin yüzey özelliklerinin hidrofilikten hidrofobik hale dönüşmesini sağlarken, aynı zamanda aşırı miktarda organik katyonlar kullanıldığında ham kil tabakasının yükünü negatiften pozitive değiştirebilir (Song ve Villemure, 2007; Xue vd., 2007; Zhoua vd., 2011; Kurecic vd., 2013; Bilgic vd., 2014). Bu teknikle yapısal ve yüzey özellikleri geliştirilen organo-killer çevresel uygulamalarda, antibakteriyel boyalarda,

reolojik kontrol ajanlarında, biyomalzemelerde, polimer kil nanokompozitlerin sentezinde, katalizde, sensör ve biyosensör teknolojisinde membranların hazırlanmasında, elektrik malzemelerinin üretilmesinde, dökümcülükte, sondaj çamurlarının ve nanokompozit malzemelerin sentezinde seçici adsorban, iyon değiştirici, takviye dolgu maddesi ve katalizör olarak kullanılmaktadır (Buck ve Lindner, 1994; Konta, 1995; Meier vd., 2001; Wang vd., 2004; Bergaya vd., 2006; Fernandez vd., 2006; He vd., 2006; Patel vd., 2006; Paiva vd., 2008; Wang vd., 2008; Charradi vd., 2009; Khenefi vd., 2009; Lewkowitz-Shpuntoff vd., 2009; Massinga vd., 2010; Rodrigues vd., 2010; Viota vd., 2010; Ganguly vd., 2011; McLauchlin vd., 2011; Nagendrappa, 2011; Richardson vd., 2011; Gammoudi vd., 2012; Nezamzadeh-Ejhieh, ve Esmaeilian, 2012; Baysal vd., 2013; Park vd., 2013; Zheng vd., 2013; Chen vd., 2014; Silva vd., 2014; Zaghouane-Boudiaf vd., 2014; Zunic vd., 2014; Fan vd., 2015). Bu gibi çeşitli endüstriyel uygulamalarda büyük öneme sahip olan organo-killer birçok araştırmacının bu materyallerin sentezi, karakterizasyonu ve uygulamaları üzerine çalışma yapmasını teşvik etmiştir.

Bu çalışmada, çeşitli miktarlardaki dodesiltrimetilamonyum ve heksadesiltrimetilamonyum katyonlarının simektit kilinin tabakaları arasına sızdırılması ve kilin yüzeyine tutunmasıyla oluşan organo-simektitler sentezlenmiştir. Sentezlenen bu organo-simektitlerin yapısal, spektroskopik, morfolojik ve yüzey yükü özellikleri, X-ışını toz kırınımı (PXRD), seyreltilmiş toplam yansımali Fourier dönüşümlü kızılötesi (ATR FT-IR), termik analiz yöntemleri (TG-DTG ve DTA), taramalı elektron mikroskobu (SEM), elektroforetik mobilite ve yüzey alanı ölçüm teknikleri kullanılarak incelenmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Sun vd. (2013), üç farklı uzun zincirli katyonik yüzey aktif maddelerin Ca-montmorillonit tabakaları arasına yerleştirilmesi ile elde edilen organo-killeri X-ışını difraksiyonu (XRD), termik analiz metotları ve Raman Spektroskopisi kullanarak karakterize etmişlerdir. Sürfaktanlarla kilin etkileşimi sonucu kil tabakalarının temel boşluğunun açıldığı ve kilin yüzey özelliğinin hidrofilik karakterden hidrofobik karaktere değiştiğini belirlemişlerdir. Kil tabakaları arasında farklı yönlenmelere sahip organik katyonların termik kararlılıkları ve spektroskopik özelliklerini incelemişlerdir. Konformasyonel düzenlenmelerin sıcaklık ve paketlenme miktarından etkilendiğini teşhis etmişlerdir. Ayrıca elde ettikleri deneysel bulgularla, sentezlenen organo-killerin sulu ortamdaki organik kirliliklerin uzaklaştırılmasında kullanılabileceğini önermişlerdir.

Zhu vd. (2005), kil tabakaları arasına sızmış setiltrimetilamonyum bromürün (CTMAB) moleküler konformasyonu ve mobilitesini Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve yüksek çözünürlüklü nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi tekniklerini kullanarak incelemişlerdir. Alkil zincirlerinin konformasyonunun ve mobilitesinin, yüzey aktif madde konsantrasyonundan etkilendiğini göstermişlerdir. Ayrıca metilen gruplarına ait IR titreşim modlarının paketlenme miktarından etkilendiğini ve organo-kilin NMR spektrumunda bu türlere ait kimyasal kaymaların saf sürfaktandakine göre yer değiştirdiğini vurgulamışlardır.

Kooli (2013), farklı konsantrasyonlardaki setiltrimetilamonyum bromür (CTMAB) çözeltilerinin bentonit kil minerali tabakaları arasındaki katyonlarla yer değiştirilmesiyle hazırlanan organo-killeri C ve N elementel analiz, X-ışını kırınım tekniği ve termik analiz metotları kullanarak karakterize etmiştir. CTMAB konsantrasyonuna bağlı olarak iki farklı faz oluşturmuş ve bu katyonların yönlenmelerinin su miktarından etkilenmediği göstermiştir. Organo-killerin hidrofob doğasına sahip olduğunu ve katyonların sıcaklıkla bozunma mekanizmasının TGA analizinde kullanılan atmosfere bağlı olduğunu belirtmiştir. Ayrıca farklı yönlenmelere sahip her iki fazında 215 °C'ye kadar kararlı olduğunu ve bu sıcaklıktan sonra bozunmaya başladığını ve 420 °C sıcaklığa ulaşıldığında karbon türlerinin oluştuğunu teşhis etmiştir.

Yapar vd. (2009), mikrodalga kullanarak çeşitli organo-killer hazırlamış ve bu kompozitlerin fizikokimyasal özelliklerini X-ışını kırınımı, elektron mikroskopisi, IR spektroskopisi ve termik analiz teknikleri kullanarak incelemiştir. Daha önce hidrotermik yöntemler kullanarak hazırlanan organo-killerdeki gibi aynı sürfaktan oranı, çözücü ve sıcaklık gibi faktörleri kullanmıştır. Mikrodalga yöntemiyle sentezlenen bu organo-killerde de klasik yöntemdekine benzer yönlenmeler olduğunu tespit etmiştir. Ayrıca mikrodalga ile hazırlanan organo-killerin hidrotermik yöntemle nispeten daha kısa sürede gerçekleştiği ve endüstriyel uygulamalar için de daha faydalı olacağını önermiştir.

Hu vd. (2013), kil tabakaları arasındaki alkil zincirlerinin yönlenmeleri üzerine sürfaktan konsantrasyonunun etkisini araştırmak için hem daha önceden genişletilmiş organo-bentonit hem de Na-bentonit tabakaları arasına tetradesiltrimetilamonyum bromür (TTAB), setiltrimetilamonyum bromür (CTMAB) ve steartrimetilamonyum bromür (STAB) katyonlarını dahil etmişlerdir. Bir seri hazırlanan bu organo-bentonitlerin yapılarını termik analiz ve X-ışını kırınım teknikleriyle aydınlatmışlardır. Tabakalar arasındaki alkil uçlarının yönlenmesinin kullanılan yüzey aktif maddenin cinsine ve yüklenen miktarına bağlı olarak değiştiğini tespit etmişlerdir.

Fatimah ve Huda (2013), doğal olarak oluşmuş bir Endonezya montmorillonit tabakaları arasına setiltrimetilamonyum (CTMA) katyonu yerleştirilerek organo-killer hazırlamışlardır. Yüzey aktif maddelerin montmorillonit ara tabaka boşluklarına yerleşmesi hidrofobik kimyasalların adsorpsiyonunu arttırdığından bu çalışmada da toluen adsorpsiyonunu incelemişlerdir. CTMA yüzey aktif madde konsantrasyonu, montmorillonit kilinin katyon değişim kapasitesini ve bu iki değişken oranına bağlı olarak bunların fizikokimyasal özelliklerini ve toluen adsorpsiyonu yeteneklerini belirlemişlerdir. Saf ve modifiye edilmiş killerin fizikokimyasal özellikleri X-ışını kırınımı, yüzey alanı ölçümleri, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskobu kullanarak araştırmışlardır. Toluenin bu kil yüzeylerine adsorpsiyon kinetiğini ve adsorpsiyon izotermlerini çalışarak incelemişlerdir. Adsorpsiyon kinetiğini aydınlatmak için yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve Elovich kinetik modellerini; adsorpsiyon izotermlerini değerlendirmek için de Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermlerini kullanmışlardır. Elde edilen verilerle de toluenin adsorpsiyonunun

yalancı ikinci dereceden kinetik izlediğini ve Langmuir izoterm modeline uyduğunu göstermişlerdir.

Massinga vd. (2010), soda ile aktive edilmiş bentonit çözeltisine kuaterner amonyum yüzey aktif maddeleri dağıtarak organo-bentonitleri hazırlayıp bu yapıları çeşitli analiz teknikleriyle incelemişlerdir. Termik analiz metoduyla organo-bentonitlerde kilin KDK değerinden yaklaşık %10 ile %21 arasında daha fazla miktarda yüzey aktif madde olduğunu göstermişlerdir. Alkil zincirinin cinsine bağlı olarak farklı konformasyonların olduğunu belirtmişlerdir. Bunlara ilaveten organo-bentonitlerin yüksek viskoziteye sahip olduklarını ve kilin tabakalarının daha pulsu yapıda olduğunu vurgulamışlardır.

Gunister vd. (2006), soda aktive edilmiş bentonit süspansiyonlarının akış davranışları ve elektrokinetik özellikleri üzerine benzildimetiltetradesil amonyum klorür (BDTDACI) ve dodesiltrimetilamonyum bromürün katyonik yüzey aktif türlerinin etkisini araştırmışlardır. Çeşitli konsantrasyonlarda yüzey aktif madde ilave edilmiş bentonit su sistemlerinin viskozite, verim noktası, görünür ve plastik viskozite, histerisis alanı, mobilite ve zeta potansiyeli gibi reolojik özelliklerini incelemişlerdir. XRD verilerine dayanarak kilin temel boşluğunun genişlediğini göstermişlerdir.

Zheng vd. (2013), tarafından yapılan çalışmada iki farklı yüzey aktif maddeyi doğrudan ham montmorillonit ile etkileştirerek organo Arizona SAz-2 Ca-montmorillonit kompozitleri hazırlamışlardır. Hazırlanan organo-killerin yapısal özellikleri XRD ve BET teknikleriyle aydınlatılmış ve bu organo-killeri ayrıca bisfenol A'nın adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Optimum adsorpsiyon koşullarını belirlemek için farklı deneysel pH ve sıcaklık koşulları altında bisfenol A'nın (BPA) adsorpsiyonu üzerinde toplu deneyler yapılmıştır. Araştırmacılar hem organo-killerin hidrofobik yüzeye sahip olması hem de fazla yüklenen yüzey aktif madde molekülleri tarafından oluşturulan pozitif yüklü yüzeyin BPA'nın adsorpsiyonundan sorumlu olduğunu önermişlerdir. Organo-killer tarafından BPA'nın adsorpsiyonunun, yalancı ikinci dereceden kinetik model ve Langmuir izotermi modeline uyduğunu tespit etmişlerdir. Langmuir izoterm modeli kullanılarak organo-killerin BPA için maksimum adsorpsiyon kapasitesinin oda sıcaklığında $151,52 \text{ mgg}^{-1}$ olduğunu belirlemişlerdir. Diğer adsorplananlarla karşılaştırıldığında bu değer, BPA adsorpsiyon miktarları arasında en yüksek değerde

olduğu sonucunu bulmuşlardır. Ayrıca, adsorpsiyon işlemine termodinamik olarak da incelediklerinde, kendiliğinden ve ekzotermik olduğunu tespit etmişlerdir.

Ozcan ve Gok (2012), doğal sepiyoliti bir iyon değişim mekanizmasıyla dodesiltrimetilamonyum bromür ile modifiye ederek DDTMA-sepiyolit hazırlamışlardır. Doğal ve DDTMA-sepiyoliti Brunauer-Emmett-Teller (BET), elementel analiz, XRD, FT-IR, termogravimetrik (TG) ve zeta potansiyel analiz teknikleri kullanılarak analiz etmişlerdir. Organik türlerin sepiyolit gözeneklerini kapamasından ötürü modifikasyon işleminden sonra ham sepiyolitın yüzey alanı $152,14 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ den $88,64 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 'a azalmıştır. FT-IR, termik analiz ve XRD verileri de DDTMA katyonlarının sepiyolit yüzeyine yerleştiğini belirtmişlerdir. Daha sonra bu organo-sepiyolit yüzeyine polisiklik aromatik hidrokarbonların bir üyesi olan naftalinin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Naftalin adsorpsiyonu için DDTMA-sepiyolitın maksimum adsorpsiyon kapasitesi, pH=6 ve 20 °C'de Langmuir izoterm denkleminden $1,88.10^{-4} \text{ molg}^{-1}$ veya $24,09 \text{ mgg}^{-1}$ olarak belirlemişlerdir.

Li vd. (2008), simektit ve illit gibi iki farklı bileşenden oluşan rektorit tabakaları arasında heksadesiltrimetilamonyum katyonunun konfigürasyonlarını aydınlatmak için X-ışını kırınımı (XRD) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi tekniklerini kullanmışlardır. Elde edilen sonuçlarla, kilin katyon değişim kapasitesinden az miktarda yüzey aktif madde araya sızdığında farklı yönlene, fazla miktarda araya sızdığında farklı yönlennemelerde olduğunu belirlemişlerdir. Yine termik analiz ve XRD verileriyle de bu farklı konfigürasyonlara sahip organik katyonların farklı sıcaklıklarda uzaklaştığını ve farklı temel boşluklara sahip olduğunu göstermişlerdir.

He vd. (2006), Ca-montmorillonit ve klorheksidin asetat (CA) kullanarak antibakteriyel aktiviteye sahip yeni organo-killer hazırlamışlardır. Elde edilen bu organo-killeri, X-ışını kırınımı (XRD), termik analiz metotları (HRTG) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) teknikleriyle karakterize etmişlerdir. CA'nın yükleme miktarına bağlı olarak moleküler konformasyon farklılıkları olduğu ve antibakteriyel özelliklerinin de CA içeriğine bağlı olduğunu belirlemişlerdir.

Xi vd. (2007), farklı miktarlarda oktadesiltrimetilamonyum bromür yüklemesiyle organo-montmorillonitler hazırlamışlar ve bunların analizi için de kızılötesi emisyon

spektroskopisi ve kombine edilmiş termogravimetrik analiz metodunu kullanmışlardır. Bu spektrumlarla, farklı sıcaklıklarda alınan organo-killerin termik bozunması ve kararlılığı hakkında bilgi verdikleri gibi dehidrasyon basamağı için de daha detaylı sonuçlar ortaya koymuşlardır.

Liu vd. (2008), Wyoming Na-montmorillonitini kullanarak tek, çift ve üçlü alkil zincirleri içeren katyonik yüzey aktif maddelerini katyon değişim mekanizmasıyla modifiye ederek organo-killer hazırlamışlar ve bu numunelere fenol adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Hem fenol tutunmuş hem de fenol tutunmamış organo-killeri X-ışını kırınımı, TEM ve termal analiz teknikleriyle incelemişlerdir. Yüzey ve tabakaları arasındaki mono, di ve tri alkil zinciri bulduran organo-killerin fenol adsorpsiyon yeteneklerinin farklı olduğu ve mono>di>tri>Na-montmorillonit şeklinde azaldığını tespit etmişlerdir. Ayrıca, katyon değişim miktarına bağlı olarak belirlenen sürfaktan konsantrasyonu ve sürfaktan molekülündeki alkil zincirlerinin sayısı arttıkça tutunan fenol yüzdesinin arttığını belirlemişlerdir.

Zhu vd. (2011), farklı alkil zincir uzunluklarına ve konsantrasyonlara sahip üç değişik amfoterik yüzey aktif madde kullanarak modifiye edilmiş amfoterik organo-montmorillonitler hazırlamışlardır. Bu numuneleri X-ışını kırınımı, termogravimetrik analiz ve diferansiyel termogravimetrik analizleriyle incelemişlerdir. Amfoterik sürfaktanlar alkil zincir uzunluğu ve yükleme konsantrasyonuna bağlı olarak farklı temel boşluklara sahip olduklarını belirlemişlerdir. Az yükleme ile sentezlenen organo-montmorillonitlerdeki amfoterik sürfaktanların, çok yükleme ile hazırlananlara nispeten daha düşük sıcaklıkta bozunduğunu tespit etmişlerdir. Az yükleme miktarlarında yüzey aktif maddelerin iyon değişim mekanizmasıyla kilin tabakaları arasına girdiğini, katyon değişim kapasitesinden daha fazla yükleme miktarlarında ise fazlalıkların yüzeye adsorbe olduğunu belirlemişlerdir. Yüzey aktif madde konsantrasyonu, 2,0 KDK'dan fazla olduğunda yüzey aktif maddelerin kendi parçacıkları arası boşluklarına yerleştiğini tespit etmişlerdir.

Liu vd. (2009), X-ışını kırınım desenleri, kızılötesi spektroskopi ve yakın kızılötesi spektroskopi (NIR) teknikleriyle ham ve heksadesiltrimetilamonyum bromür modifiye edilmiş montmorillonit türlerinin üzerine fenol adsorpsiyonunu incelemişlerdir. XRD ve IR teknikleri kullanarak yüzey aktif maddelerin kilin tabakaları arasına sızdığını ve büyük

miktarlarda yüzey aktif madde barındıran organo-killerin de daha fazla fenol adsorbe ettiği sonucuna varmışlardır.



3. KURAMSAL TEMELLER

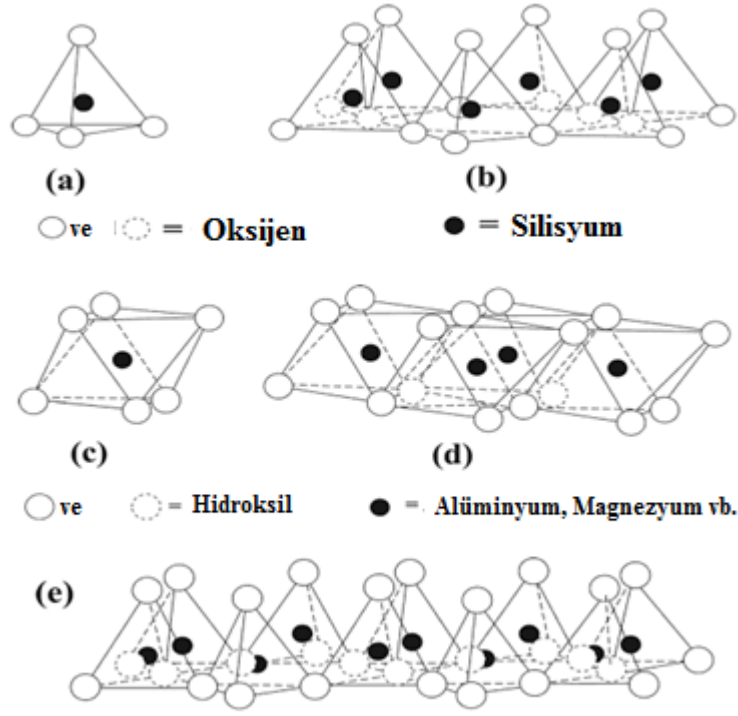
3.1. Killer

Kayaçların ve toprak parçacıkların koloidal kesrini meydana getiren mineraller grubuna kil denir. İllit, mika, kaolin gibi bazı kil türleri tablo 3.1’de verilmiştir. Kil minerallerinin büyük yüzey alanları, gözenekli yapıları, şişme özellikleri, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, yüzey asitlikleri, ucuz ve kolay bulunabilir olmaları nedeniyle pek çok kullanım alanı vardır. Özellikle kaolin, simektit, palygorsikit, bentonit ve sepiyolit dünyada endüstriyel olarak ve eczacılık sektöründe kullanılan başlıca kil mineralleridir (Bakker ve Pretsch, 2001; Adamis vd., 2005; Dias vd., 2006; Onal, 2007; Azad vd., 2015). Döküm sanayinde döküm kumuna bağlayıcı özellik kazandırmaları, petrol arama çalışmalarında sondaj çamuru yapımında, gıda endüstrisinde, meyve suları ve sıvı yağların ağartılmasında kullanılmaları bunlar arasında sayılabilir. Bunlara ilaveten çimentoların çalışılabilme özelliklerini artırır, seramik sanayinde seramik hamurunun plastisitesini geliştirirler, kağıt endüstrisinde kağıt hamurundaki yağ ve reçine gibi maddelerin topaklanmasını engellerler, boyalarda ve mürekkeplerde yayılma yeteneğini geliştirirler (Tonle vd., 2005; Salleres vd., 2008). İlaç ve kozmetik endüstrisinde etki ve dolgu maddesi olarak, tarımda gübre yapımında ve zirai mücadelede taşıyıcı adsorban olarak kullanılırlar. Kil mineralleri ağıl veya tabakalı yapıya sahip, hayli küçük taneli sulu alüminasilikattır. Tetrahedral (T) ve oktahedral (O) tabakaların üç boyutta istiflenmesiyle oluşurlar. Tetrahedral tabaka; merkez atomu olarak silisyum ve bu silisyuma koordine olmuş oksijen atomlarının oluşturduğu tetrahedral birim hücrelerden, oktahedral tabaka ise merkezde alüminyum veya farklı yükseltgenme basamaklı diğer atomlar ve bunlara koordine olmuş hidroksil grupları yer almaktadır (Şekil 3.1). Bu tabakaların farklı düzenlenmeleriyle oluşan kil mineralleri de 1:1 (TO) ve 2:1 (TOT) şeklinde sınıflandırılmaktadır (Şekil 3.2 ve Şekil 3.3). Killerin oluşma sırasında tetrahedral tabakadaki silisyum atomları daha düşük yükseltgenme basamağına sahip atomlarla, benzer şekilde oktahedral tabakadaki alüminyum atomları da daha düşük yükseltgenme basamağına sahip atomlarla yer değiştirebilir (Bujdák vd., 2003; Caglar, 2008; Tcheumi vd., 2010).

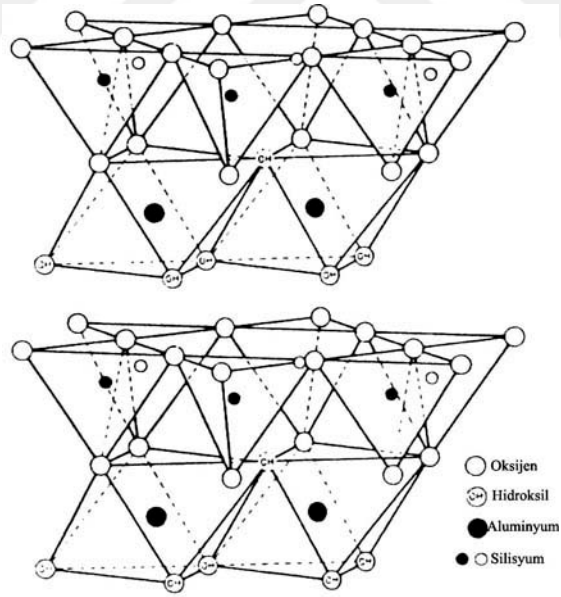
Tablo 3.1. Kil minerallerinin sınıflandırılması.

Grup	Tabaka Tipi	Alt Grup	Mineral Türleri	Tabaka Yüğü
Kaolin	1:1	Kaolin	Kaolinit Hallosit Dikit Nakrit	~0
Propilit	2:1	Propilit	Propilit	~0
Talk	2:1	Talk	Talk	~0
Simektit	2:1	Dioktahedral simekt. Trioktahedral simekt.	Montmorillonit Beidelit Nantronit Saponit Hektorit Saukonit	0,2-0,6
Vermikülit	2:1	Dioktahedral vermik. Trioktahedral vermik.	Dioktahedral vermikülit Trioktahedral vermikülit	0,6-0,9
Mika	2:1	Dioktahedral mikalar Trioktahedral mikalar	Muskovit Paragonit Seladonit Biotit Pillogopit Lepidolit	~1,0
İllit	2:1	İllit	İllit	0,6-0,9
Klorit	2:1:1	Dioktahedral kloritler		Çeşitli

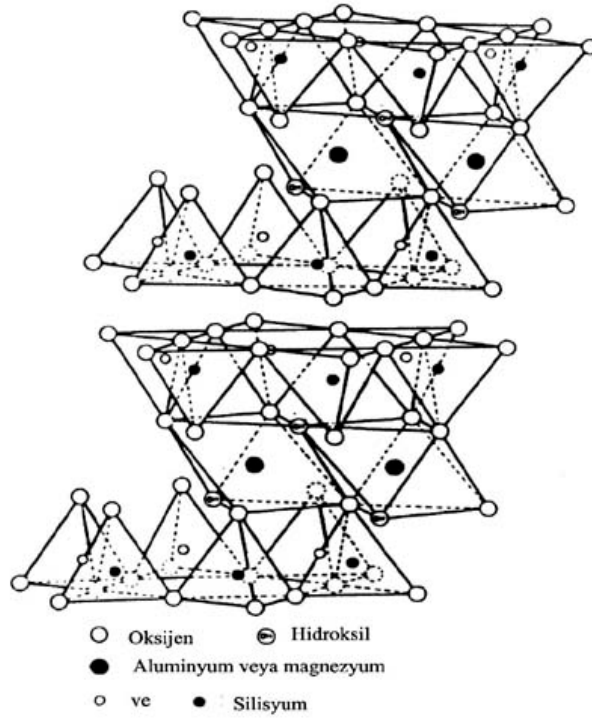
Yer değiştirme olayları, gerek silika tabakanın gerekse oktahedral tabakanın yüzey özelliklerini değiştirir. Bununla birlikte bu yer değiştirmelerle her iki tabakada oluşan negatif yükler bir veya iki değerlikli katyonların kilin tabakaları arasına girmesiyle dengelenir. Yük denkliğini sağlayan tabakalar arasındaki bu iyonlar, Na^+ , K^+ ve Ca^{2+} vb. değiştirilebilir katyonlar olarak adlandırılır (Caglar vd., 2009). Bilhassa, 2:1 (TOT) tipi kil minerallerinde daha fazla bulunan bu katyonların miktarı, katyon değişim kapasitesi (KDK) parametresi ile verilir. Bu değiştirilebilir katyonlar gerek farklı inorganik iyonlar gerekse organik katyonlarla rahatlıkla yer değiştirir ve kil minerallerinin modifiye edilmesinin ve araya-sızma proseslerinin temelini oluşturur (Sekrane vd., 2011). Yüksek kalitede ve istenilen özellikte kil minerallerinin kullanılması ve üretimi için yeni ve geliştirilmiş işlemlerin arttırılması yeni uygulama alanlarının gelişimi demektir. Araya-girme işlemi de istenilen özellikte yeni materyallerin üretimi için gereklidir. Araya-girebilirlik işlemiyle elde edilen ara-yüzey bileşikleri bahsedilen killerin kullanım alanlarına ek olarak seçici adsorban, katalizör, membran, sıvı kristal çalışmalarında, killerin farklılandırılmasında ve boyalarda da etkili olarak kullanılmaktadır (Umezawa vd., 2000; Mahajan vd., 2002; Mousty, 2004; Caglar vd., 2009; Nezamzadeh-Ejhih ve Badri, 2011). Tabakalı silikatlarda tabakalar arası boşluk araya-sızma işlemlerini belirleyen en önemli değişkenlerdendir. Oluşan ara-yüzey bileşiğinin özelliği, tabakalar arası boşluğun sorpsiyon yeteneği, yüzey alanı, genişleyebilme kabiliyeti, misafir molekülün büyüklüğüne uygunluk, değiştirilebilir iyon ya da moleküllerin bulunması gibi faktörlere bağlıdır. Misafir molekülün karakteri, molekül boyutu ve oluşan etkileşimin gücü tabakalar arası genişleme miktarını etkiler. Tabakalar arası boşluğun belirlenmesi araya-sızma işlemini ve misafir ile ev sahibi moleküller arasındaki etkileşimi anlamak için önemlidir (Van Ossand ve Giese, 2003; Caglar vd., 2010).



Şekil 3.1. Tetrahedral ve oktahedral birim hücreleri.



Şekil 3.2. TO-tipi silikat yapısı



Şekil 3.3. TOT-tipi tabaka silikat yapısı.

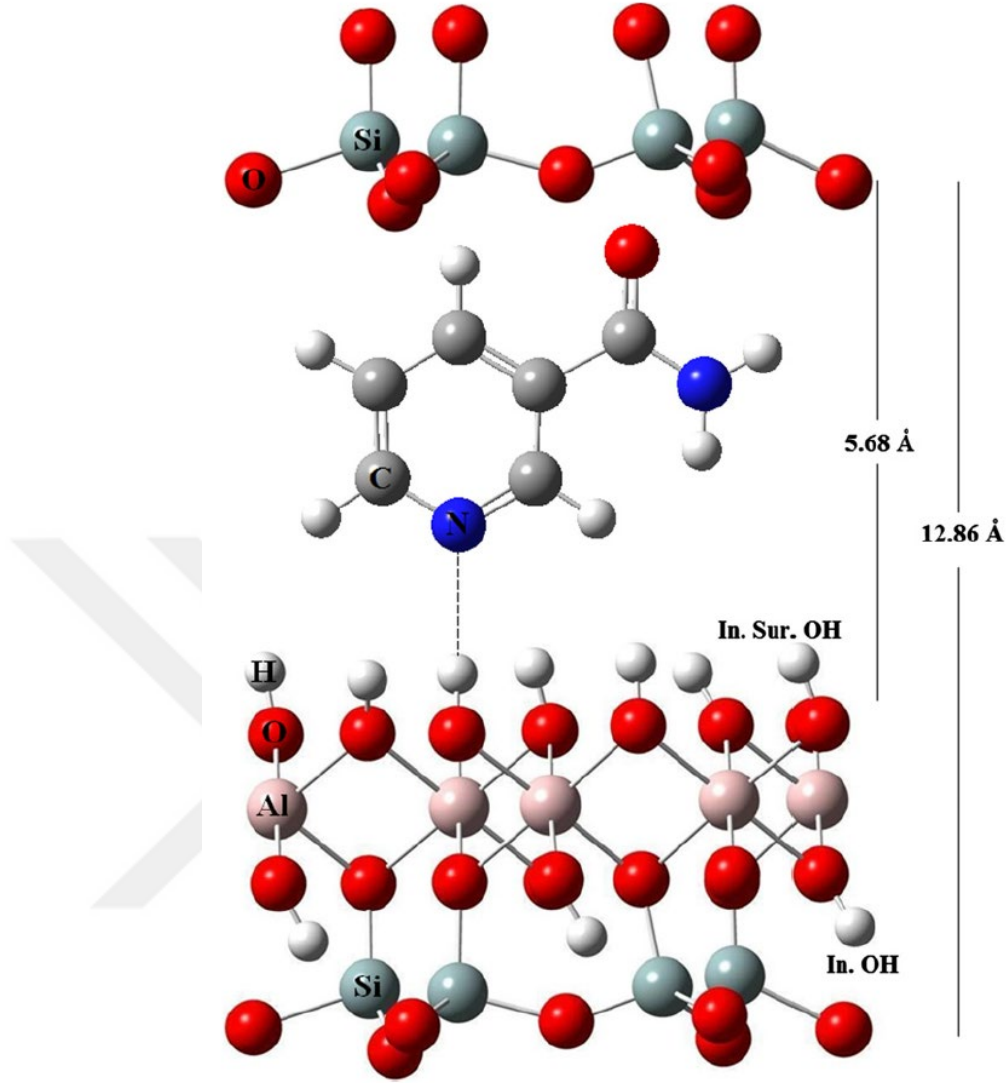
3.2.TO Tabakalı Kil Minerallerinde Araya-Sızma Prosesleri

Bir oktahedral tabaka üzerine bir tetrahedral tabakanın yerleşmesiyle meydana gelen, birim tabakanın 1:1 veya TO olarak adlandırıldığı kaolin, tabakalar arasının yüksüz oluşu ve tabakalar arasında başka maddelerin olmayışı sebebiyle araya-girebilme reaksiyonları için ideal bir yapıya sahiptir. Kaolin minerallerinde, farklı iki tip tabakanın üst üste binmesi neticesinde oktahedral tabakadan kaynaklanan jipsin yapısına benzer tabaka (hidroksil düzlemi) ve tetrahedral tabakadan kaynaklanan silika yapısında bir diğer tabaka (oksijen düzlemi) oluşur. Oktahedral tabakadaki yüzey hidroksil grupları ve tetrahedral tabakadaki oksijen atomları arasındaki H-bağları tabakaları bir arada tutar. Bu H-bağları tabakalar arasındaki bağ enerjisinin de ana kaynağıdır. Misafir türler olarak adlandırılan çeşitli inorganik tuzlar ve organik bileşikler tabakalar arası H-bağları ve van der Waals tipi etkileşimleri kırarak yüzey hidroksilleriyle veya hem yüzey hidroksilleri hem de silikat oksijenleriyle H-bağı oluştururlar. Silikat tabakalarını zorlayıp açarak tabakalar

arası boşluklara giren moleküllerin boyutuna ve oluşan H-bağlarının konumuna bağlı olarak temel boşluk 0,72 nm'den 1-1,5 nm aralığına genişler.

Araya-girme reaksiyonlarına iştirak eden misafir moleküller başlıca iki grupta sınıflandırılır: Grup A, hem sıvı hem de derişik sulu çözeltilerinde doğrudan araya-girdirilen moleküllerdir. Grup B, doğrudan araya giremeyen ve araya girmiş bir ön molekülün yerinden çıkartılmasıyla (yer-değıştirme metodu) araya girebilen kimyasallardır. Büyük dipol momentli küçük moleküller bir ön muamele olmaksızın doğrudan kaolin tabakaları arasına girdirilebilir. Grup A türleri formamid, üre, asetamid, hidrazin, dimetil sülfosit (DMSO), N-metil formamid (NMF), dimetilselenoksit, kısa zincirli yağ asitleri ve tek değerli katyon (K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+) tuzları gibi maddelerdir.

Benzidin, amonyum asetat, laktam, akrilamid, nitrobenzen, asetonitril, piridin, benzamid, N-metil 2-pirolidon, nikotinamid, piridin-2-metanol gibi bazı moleküller ise doğrudan reaksiyon ile araya giremezler. Grup B'de yer alan bu türler ön molekülün (genellikle Grup A'da yer alan DMSO ve NMF gibi küçük boyutlu polar madde) çıkartılmasıyla araya girdirilebilirler. Şekil 3.4'te nikotinamid molekülünün araya girmesi gösterilmiştir. Bunlara ilaveten ara-hal olarak amonyum asetat kullanılarak akrilonitril, 2-pikolin N-oksit, N,N-dimetil formamid, N,N-dimetil üre molekülleri araya girdirilebilir (Caglar, 2012; Caglar vd., 2013).



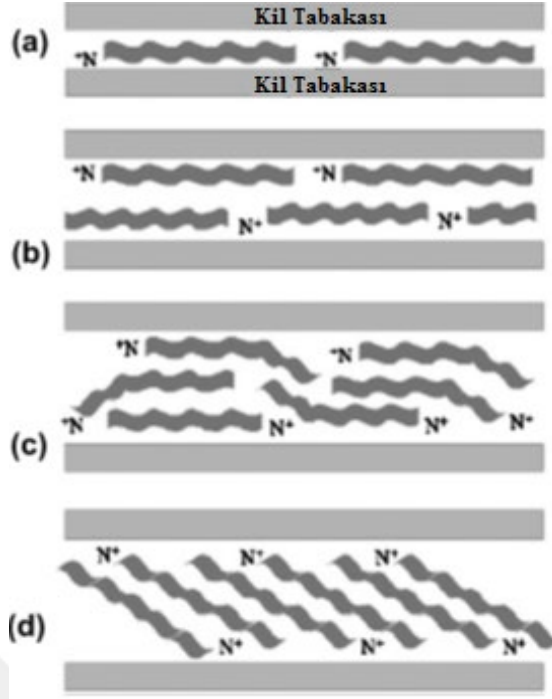
Şekil 3.1. Nikotinamid molekülünün kaolin tabakaları arasındaki gösterimi (Cağlar, 2012).

3.3. TOT Tabakalı Kil Minerallerinde Araya-Sızma Prosesleri

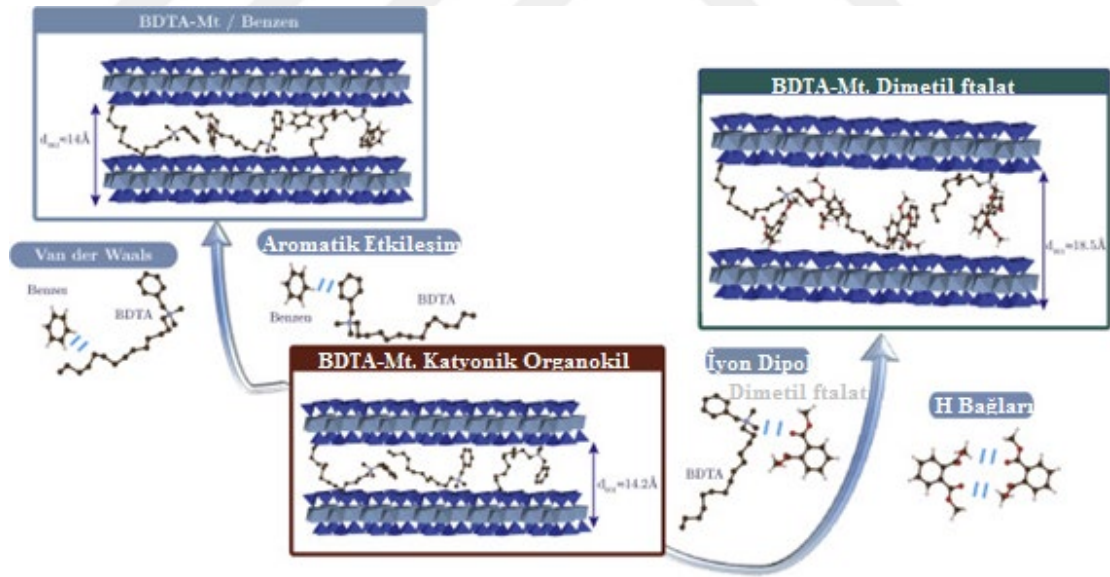
2:1 veya TOT olarak adlandırılan kil mineralleri tabakaları arasında değiştirilebilir katyonlar içermektedir. Bu değiştirilebilir katyonlar tabakalar arasına giren organik misafir moleküllerin miktarını belirlemektedir. Araya girebilirlik sulu çözeltilerinde dağılabilen kil minerallerine uygun miktarda çözücüde çözülmüş alkali amonyum iyonlarının eklenmesiyle gerçekleşir. Alkali amonyum iyonları ile tabakalar arasındaki değiştirilebilir katyonlar arasındaki yer-değiştirme genellikle katyon değiştirme kapasitesinin %95'inden daha fazladır. Bunun yanında iyonik olmayan büyük dipol momentli moleküller de tabakalar arasındaki katyonlara koordine olarak araya

girebilirler. Bu yöntemlerle elde edilen ara-yüzey bileşikleri 2:1 tabakalı kil minerallerinin teşhisinde de kullanılmaktadır (Lagaly, 1994). Oluşan ara-yüzey bileşiklerinin özellikleri kil mineralinin yapısına, misafir molekülün özelliğine, tabakalar arasındaki değiştirilebilir katyonların ve suyun miktarına bağlıdır. Uzun zincirli alkil amonyum iyonları 2:1 kil mineralleri tabakaları arasına son derece kararlı tek tabakalı, çift tabakalı veya farklı konfigürasyonlarda yerleşebilirler (Şekil 3.5 ve 3.6). İyonların özelliğine ve miktarlarına bağlı olarak yönelmeleri ve istiflenmeleri farklı olabilir. Bu durum X-ışınları kırınımından elde edilen temel boşluk ve molekül uzunluğunun karşılaştırılmasıyla tahmin edilebilir.

Alkil amonyum tuzlarıyla elde edilen ara-yüzey bileşikleri hayli hidrofobik yüzeye sahiptirler. Bu hidrofobik killer boya ve mum yapımında inceltici, makine yağlarında jelleştirici, döküm kumlarında bağlayıcı, katran, asfalt ve ziftlerde, inşaat ve boru macunlarında, merhemlerde ve kozmetik ürünlerinde ilave maddesi olarak kullanılmaktadır. Bunların yanında membran ve seçici adsorban olarak ta kullanılmaktadırlar. Mesela, 16-18 karbonlu alkil amonyum-kil mineralleri antrasen molekülünü adsorplarken, 8 karbonlu alkil amonyum-kil mineralleri antraseni adsorplamaz. Organik hidrokarbonların adsorpsiyonunda seçici olan araya-sızan yüzey aktif maddenin alkil zincirinin uzunluğudur.



Şekil 3.2. Tabakalar arasında yerleşen organik katyonların muhtemel konfigürasyonları (a) tek tabaka, (b) çift tabaka, (c) yalancı üçlü tabaka ve (d) Paraffin yapı (Zawrah vd., 2014).



Şekil 3.3. Benzildesiltrimetilamonyum (BDTA) katyonunun bentonit tabakaları arasındaki düzenlenmesi ile benzen ve dimetilftalat adsorpsiyonu (Guegan, 2019).

4. MATERYAL ve YÖNTEM

4.1. Materyal

Organo-killerin hazırlanmasında kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir.

4.2. Yöntem

4.2.1. Ham, Na-S ve organo-simektitlerin hazırlanması

Organo-simektit numunelerinin hazırlanmasında başlangıç materyali olarak kullanılan kil, Türkiye'nin önemli bir maden kaynağı olan Ordu Ünye'den tedarik edilmiştir. Ünye bentonit ilk olarak küçük parçacıklar halinde ezildi ve mekanik olarak öğütüldü. Kil dışı kirlilik fraksiyonları deiyonize su ile yıkanarak uzaklaştırıldı. Numune geleneksel sedimentasyon yöntemi ile saflaştırıldı ve 90 °C'de kurutuldu. Daha sonra, numune 212 mesh'lik boyutlara elendi ve diğer kullanımlar için bir cam kapta saklandı. 15 g kurutulmuş ham simektit (S), oda sıcaklığında üç kez 1000 ml 0,1 M NaCl çözeltisi ile muamele edilerek Na-simektite (Na-S) dönüştürüldü, elde edilen Na-simektit iyice deiyonize su ile yıkandı ve süzüntüye AgNO₃ testi uygulandı. 105 °C'de kurutulmuş katı ürün (Na-S), 212 mesh boyutlarına öğütüldü. Na-S'nin katyon değiştirme kapasitesi (KDK), metilen mavisi adsorpsiyon teknikleriyle 79 mequiv/100 g kil olarak belirlendi.

Herbir organo-simektit numunesi için ilk olarak 2 g Na-S 100 ml deiyonize su içerisinde oda sıcaklığında 24 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile dağıtıldı. Eş zamanlı olarak, gerekli miktarlarda HDTMABr (her bir örnek için 0,5-3,0 KDK konsantrasyon aralığında), 200 ml deiyonize su içerisinde çözüldü ve daha sonra 1 saat boyunca 70 °C'de karıştırıldı. HDTMABr çözeltileri, Na-S'in süspansiyonlarına damla damla yavaşça ilave edildi ve karışım, yaklaşık 15 saat boyunca 80 °C'de köpüklenmeyi önlemek için hafifçe karıştırıldı. Karışım 10000 rpm'de santrifüjlendi ve elde edilen katılar dört kez damıtılmış suyla yıkandı. Nemli katılar (organo-simektit katıları), 60 °C'de kurutuldu ve ürünler sonunda 212 mesh boyutuna elendi. Elde edilen katyonik yüzey aktif cismi ile değiştirilen simektitler HDTMA / KDK kütle oranına göre, 0,5 KDK HDTMA-S; 1,0 KDK HDTMA-S; 1,5 KDK HDTMA-S; 2,0 KDK HDTMA-S; 2,5 KDK HDTMA-S ve 3,0 KDK

HDTMA-S olarak etiketlendi. Aynı işlemler DDTMA-simektitlerin hazırlanmasında da yapıldı.

4.2.2. Karakterizasyon teknikleri

Numunelerin ATR FT-IR spektrumları $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde Thermo Nicolet 6700 spektrofotometre ile kaydedilmiştir.

X-ışınları toz kırınım desenleri PANalytical Empyrean difraktometre üzerinde Ni filtrelenmiş $\text{CuK}\alpha$ radyasyonunu kullanarak ($\lambda=1,54050\text{ \AA}$; 45 kV ve 40 mA) alınmıştır.

Numunelerin SEM/EDX analizleri alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (Quanta FEG 450-FEI) kullanılarak yapılmıştır.

Termal analiz eğrileri (TG - DTG, DTA ve DSC), EXSTAR TG - DTA ve EXSTAR DSC 7020 cihazı kullanılarak dinamik hava atmosferinde (ısıtma oranı: $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, platin krozelerde, kütle $\sim 10\text{ mg}$ ve kalsine α -alümina referans alınarak) aynı anda taranmıştır.

Nano-ZSP (Malvern, İngiltere) zeta potansiyel analizörü örneklerin elektroforetik hareketliliğini ölçmek için oda sıcaklığında ve çeşitli pH'larda (2-12) kullanılmıştır.

Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri 77 K'da ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) $0,05 < P/P_0 < 1,00$ kısmi basınç aralığında Quantachrome Autosorb-IQ-2 analizörü ile (Florida, ABD) alınmıştır. Örneklerin ölçümlerinden önce 3 saat $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de vakumda azot gazı desorbe edilmiştir.

Spesifik BET yüzey alanları (S^{BET}), Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve 0,05-0,35 aralığında kısmi basınçta (P/P_0) Langmuir adsorpsiyon verileri kullanılarak hesaplanmıştır.

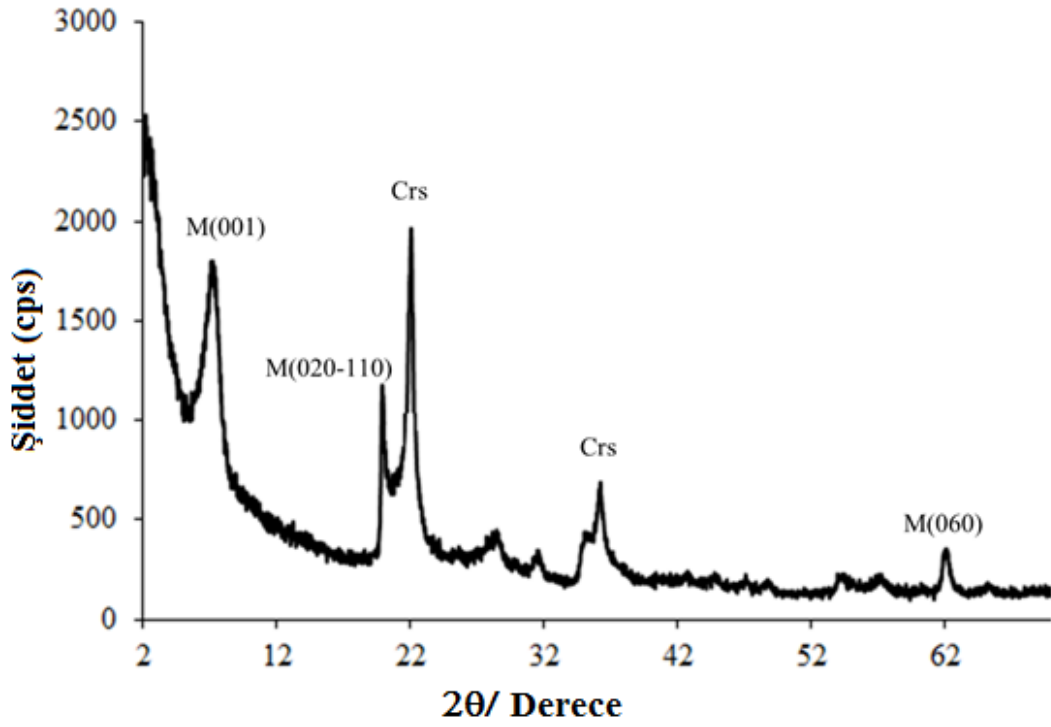
Mikro gözenek yüzey alanı (tS^{mp}) ve mikro gözenek hacmi, (tV^{mp}) Harkins ve Jura denklemi kullanılarak t -plot analizi ile hesaplanmıştır. Mezo gözenek yüzey alanları (BJHS^{mp}) ve hacimleri (BJHV^{mp}) BJH yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. APW^{DFT} ortalama gözenek genişliğidir.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

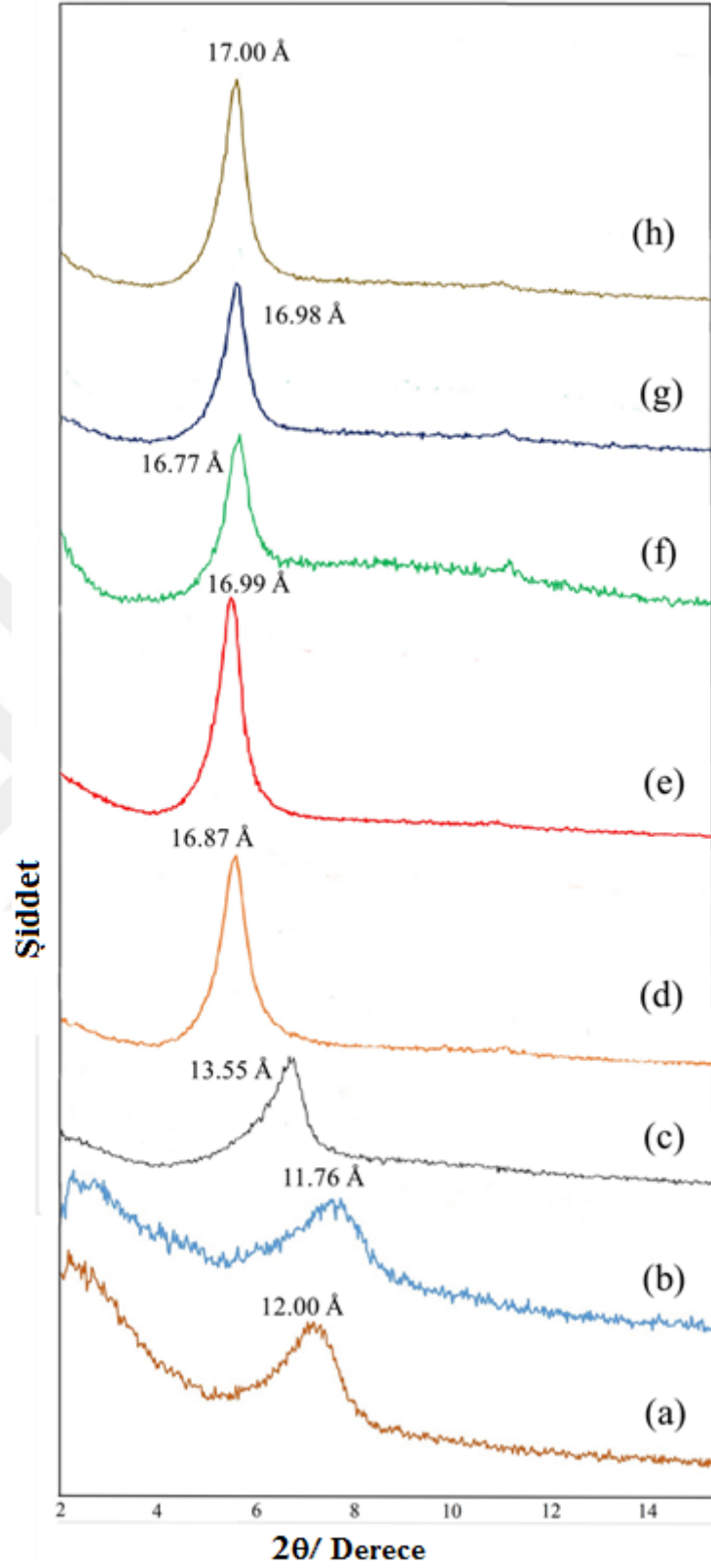
5.1. Ham, Na-S ve DDTMA-S Numunelerinin Toz X-ışınları Kırınım Verileri

Ham simektitin toz X-ışınları kırınım deseni Şekil 5.1’de gösterilmiştir. d_{001} , $d_{020-100}$, $d_{130-200}$ ve d_{060} kırınımına karşılık gelen montmorilonit bileşeninden kaynaklanan 7,36; 19,91; 34,93; ve 61,92 (2θ) değerlerinde sırasıyla 12,00; 4,46; 2,57 ve 1,498 Å uzaklığına sahip pikler gözlenmiştir. Ham simektitin temel boşluğunun (d_{001}) 12,00 Å değerine sahip olması başlıca sodyum montmorilonit içerdiğini göstermektedir (Caglar vd., 2009; Cubuk vd., 2015). Buna ilaveten 14,98 Å değerine sahip d_{060} piki de alüminyumca zengin dioktahedral montmorilonit olduğunu ortaya koymaktadır (Caglar vd., 2009; Sakizci vd., 2010). Ayrıca 21,65 ve 28,11 (2θ) değerlerinde sırasıyla 4,10 ve 3,17 Å uzaklığına sahip pikler ise kil dışı bileşen olan kristobalitten kaynaklanmaktadır. Ham simektitin toz X-ışınları kırınım deseninden ana bileşenin montmorilonit ve az miktarda kil dışı bileşeni olan kristobalit içerdiği görülmüştür. Sodyum ile homoiyonik hale getirilen simektitin (Na-simektit) temel pikinin 7,52 (2θ) kırınımında 11,76 Å olduğu belirlenmiştir (Şekil-5.2a). Bu durum tam anlamıyla hidrat hale getirilmemiş montmoriloniti göstermektedir. 0,5 ve 3,0 KDK değeri arasında DDTMA katyonu eklenen organo-simektitlerin temel boşluk (d_{001}) değerleri 13,55 ve 17,00 Å arasında değişmektedir (Şekil. 5.2 c-h). Tabakalar arasındaki bu genişleme DDTMA katyonlarının simektit tabakaları arasına girdiğini göstermektedir. Tabakalar arasına giren katyonik sürfaktanların cinsi, alkil zincir uzunluğu ve miktarı sürfaktanların tabakalar arasındaki yönelmelerini etkilemektedir (Zhou vd. 2007; Ganguly vd. 2011; Hu vd., 2013; Cubuk vd. 2015). Bu sebeple DDTMA katyonlarının simektit tabakaları arasındaki yerleşme türünü belirlemek için DDTMA katyonunun moleküler boyutu ve tabakalar arası genişleme miktarı dikkate alınır. Literatüre göre simektit TOT birim tabakasının kalınlığı yaklaşık 9,70 Å’dur. DDTMA katyonunun yaklaşık uzunluğu 18,0 Å ve genişliği 3,80 Å’dur (Şekil. 5.3). 0,5 KDK DDTMA-S’nin temel boşluğu 13,55 Å olarak ölçülmüştür. Tabakalar arası genişleme miktarı $\Delta d=13,55-9,70=3,85$ olarak hesaplanır. Bu durum 0,5 KDK DDTMA-S kompozitinde sürfaktan katyonunun alkil zincirinin simektit tabaka düzlemine paralel olarak lateral monolayer (tek tabaka) şeklinde yerleştiğini gösterir. Bu veri literatürde yapılmış önceki çalışmalarla uyum içerisindedir ve DDTMA katyonunun simektit tabakaları arasına iyon değiştirme mekanizması vasıtasıyla yerleştiğini açıklar (Massinga

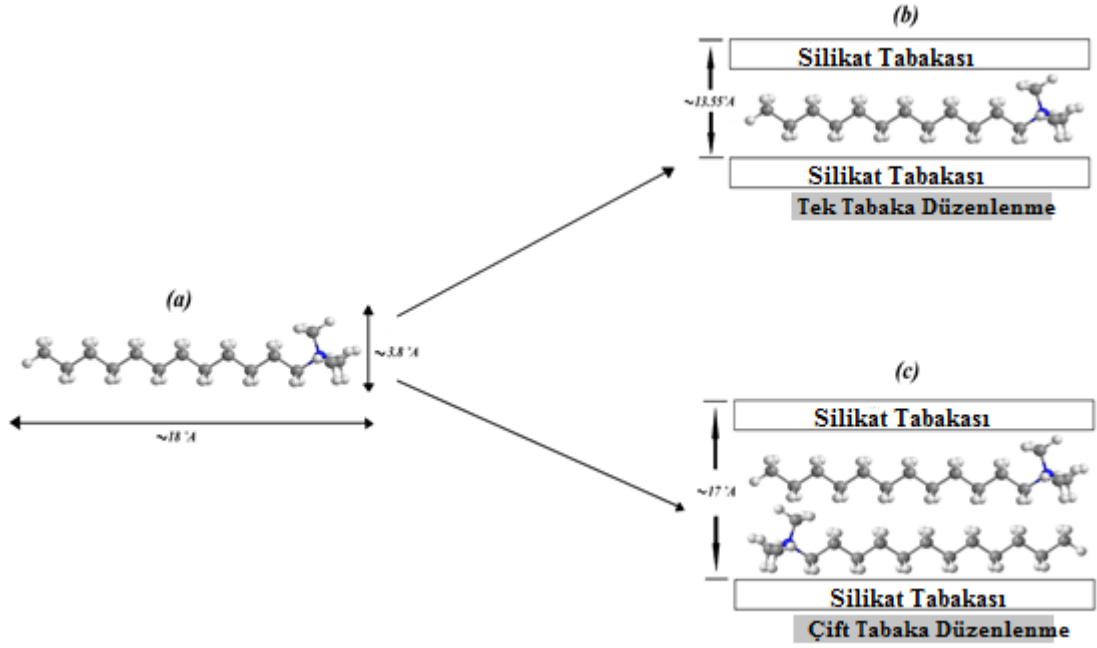
vd., 2010; Sun vd., 2013; Zheng vd., 2013; Cubuk vd., 2015). 1,0 KDK DDTMA-S'nin temel boşluğunun 16,87 Å olarak bulunması DDTMA katyonunun simektit tabakaları arasına lateral bilayer (çift tabaka) düzenleme ile yerleştiğini göstermektedir. 1,5 KDK ile 3,0 KDK arasındaki organo-simektitlerin temel boşlukları da yaklaşık olarak 17,0 Å civarında tespit edilmiştir (Şekil. 5.2 e-h). Bu durumda DDTMA katyonunun simektit tabakaları arasına yine lateral bilayer düzenleme ile girdiğini göstermektedir. Çalışmamız 0,5 KDK DDTMA katyon miktarında sürfaktan molekülleri tabakalar arasına monolayer, 1,0-3,0 KDK arasındaki katyon miktarlarında ise sürfaktan miktarından etkilenmeyerek lateral bilayer olarak düzenlendiğini göstermektedir.



Şekil 5.1. Ham simektitin toz X- ışınları kırınım deseni.



Şekil 5.2. (a) Ham, (b) Na-S ve (c-h) DDTMA-S; (c) 0,5 KDK, (d) 1,0 KDK, (e) 1,5 KDK, (f) 2,0 KDK, (g) 2,5 KDK, (h) 3,0 KDK, temel boşlukları.



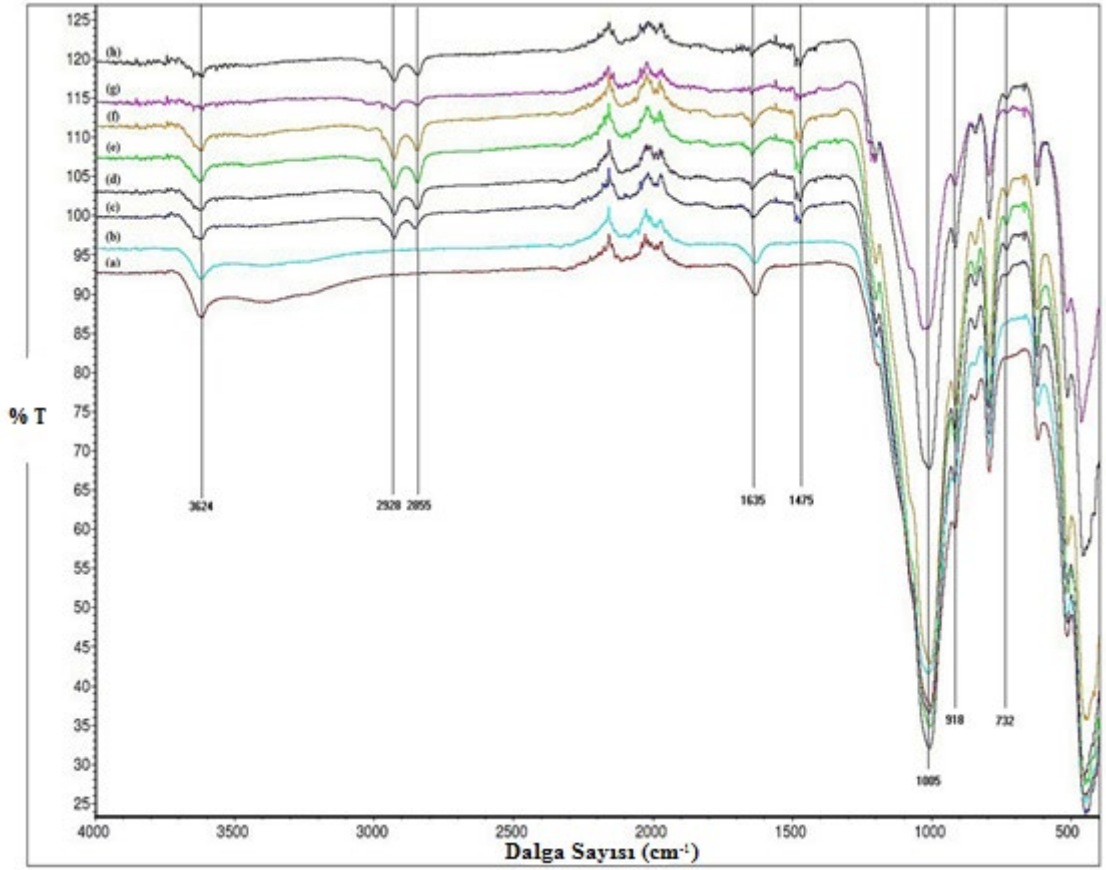
Şekil 5.3. DDTMA katyonunun simektit tabakaları arasında yerleşme biçimleri (Cağlar vd., 2016).

5.2. Ham, Na-S ve DDTMA-S Numunelerinin ATR FT-IR Verileri

Ham simektitin ATR-FT-IR spektrumu Şekil 5.4a'da gösterilmiştir. 3700-3200 cm^{-1} aralığında kilin yapısında bulunan hidroksillerin gerilme bandları, 1300-450 cm^{-1} aralığında ise Si-O gerilme bandları ve OH eğilme bandları yer almaktadır (He vd., 2004; Xue vd., 2007; Liu vd., 2009). 3624 cm^{-1} ve 918 cm^{-1} de gelen IR bandları sırasıyla yapısal hidroksillerin gerilme ve eğilme titreşimlerinden kaynaklanırken, 3402 cm^{-1} 'deki geniş band ve 1635 cm^{-1} deki band ise sırasıyla simektitte bulunan adsorbe suların gerilme ve eğilme bandlarından kaynaklanır (Farmer ve Russel, 1964; Russel ve Farmer, 1964). Tetrahedral tabakanın Si-O-Si gerilme bandı ve Al-O-Si gerilme bandı ise sırasıyla 1005 cm^{-1} ve 520 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Kil dışı bileşeni olan kristobalitin Si-O gerilmesi ise 794 cm^{-1} 'de yer almıştır.

Organo-kil numunelerinin IR spektrumuna bakıldığında hidroksil gerilme ve eğilme bölgesinde önemli farklılıklar göze çarpmaktadır (Şekil 5.4 c-h). DDTMA katyonlarının simektit tabakaları arasında girmesiyle adsorbe olmuş su moleküllerinin 3402 ve 1635 cm^{-1} 'deki IR bandlarının şiddetleri önemli ölçüde azalmaktadır. Bu durum artan sürfaktan (yüzey aktif madde) miktarıyla paralellik göstermektedir. Adsorbe olmuş su

moleküllerinin gerilme ve eğilme titreşimlerdeki bu şiddet azalmaları sürfaktan türlerinin, simektit tabakaları arasında bulunan su moleküllerini koordine etmiş katyonlarla yer değiştirdiğini göstermektedir. Bu yer değiştirme hidrofilik karakterde olan simektit kilin özelliğini organofilik özelliğe dönüştürmektedir (Yariv ve Lapidés, 2005; He vd., 2010; Zu vd., 2010; Gil vd., 2011; Zhu vd., 2011). Özellikle yüksek KDK miktarlarına sahip sürfaktanların kil ile etkileştirilmesi organofilikliği daha da artırmaktadır. Bununla beraber 3624 cm^{-1} 'de gelen IR bandının yeri ve şiddeti önemli ölçüde etkilenmemektedir. DDTMA katyonlarının simektit tabakaları arasına girmesi $2928, 2855, 1455$ ve 732 cm^{-1} 'de sırasıyla asimetric C-H gerilme, simetric C-H gerilme, C-H makaslama ve C-H sallanma eğilmelerinden kaynaklanan karakteristik yeni pikler ortaya çıkmıştır. Bu gözlenen IR pikleri kil tabakaları arasına sürfaktan molekülünün sızdığına bir göstergesidir. Bununla beraber 1,0 KDK sürfaktan miktarına kadar artırıldığında 2855 cm^{-1} 'deki simetric C-H gerilme bandı 2847 cm^{-1} değerine kayarken; $2928, 1455$ ve 732 cm^{-1} 'deki IR bandlarının yeri değişmemektedir. Bu durum simetric gerilme bandının sürfaktan zincirinin tabakalar arasındaki konformasyonel yönelmelerinden etkilendiğini diğer üç bandın ise etkilenmediğini göstermektedir. Buna ilaveten Si-O gerilme, Si-O-Si gerilme ve Al-O-Si deformasyon piklerinin konum, yer ve şiddetlerinde önemli değişiklikler gözlenmemiştir. Bu sonuç sürfaktan katyonlarının tabakalar arasına sızması ile tetrahedral tabakadaki Si-O ve Al-O bağlarıyla etkileşmediğini göstermektedir.



Şekil 5.4. (a) Ham, (b) Na-S ve (c-h) DDTMA-S; (c) 0,5 KDK, (d) 1,0 KDK, (e) 1,5 KDK, (f) 2,0 KDK, (g) 2,5 KDK, (h) 3,0 KDK, ATR FT-IR verileri.

5.3. Ham, Na-S ve DDTMA-S Numunelerinin Termik Analiz Verileri

Kil minerallerinin termik analiz eğrilerinde genelde düşük sıcaklıklarda su kaybı, onu izleyen yüksek sıcaklıklarda hidroksil kaybı ve sonra da faz dönüşüm olayları olmaktadır. Ham simektitin termik analiz eğrileri (TG-DTG ve DTA) Şekil 5.5' te ve Tablo 5.1'de gösterilmiştir. Simektitin TG eğrisinde 30-219 °C aralığında toplam %4,1'lik kütle azalmasına karşılık gelen ve suyun uzaklaşmasından kaynaklanan iki adet kütle kaybı basamağı gözlenmiştir. TG eğrisinde 30-105 °C sıcaklık aralığında %1,1'lik kütle kaybıyla yüzey adsorbe suyun ve nemin uzaklaşmasından kaynaklanan bu basamak DTA eğrisinde 72 °C maksimumlu endotermik bir pik vermektedir. Tabakalar arasında bulunan değiştirilebilir katyonlara bağlı koordine suların uzaklaştırılmasından kaynaklanan olay DTA eğrisinde 131 °C maksimumlu endotermik bir pik ve TG eğrisinde 105-219 °C aralığında %2,3'lük kütle azalmasıyla gerçekleşmektedir. Buna ilaveten 491-783 °C aralığında gözlenen ve %2,3'lük kütle azalması DTA eğrisinde 661 °C maksimumlu

endotermik bir pik göstermiştir. Bu kütle azalması simektit kilinin dehidroksilasyonundan (hidroksil kaybından) meydana gelir. Ayrıca simektitin karakteristik faz dönüşümüne karşılık gelen ekzotermik bir pik 986 °C’de tespit edilmiştir. Sodyum simektitin termik analiz eğrileri Şekil 5.5b’de gösterilmiştir. Ham simektite benzer şekilde suların (adsorbe ve katyone koordine suları) ve hidroksil türlerinin uzaklaşmasından kaynaklanan basamaklar belirlenmiştir. Adsorbe suyun uzaklaşması DTA eğrisinde 69 °C maksimumlu endotermik bir pik ve katyona koordine suların uzaklaşması ise 135 °C maksimumlu endotermik pik olarak gözlenmiştir. Bu iki basamakta gerçekleşen toplam su kaybı (W) TG eğrisinde 30-190 °C aralığında toplam %3,0’lük bir kütle azalması ile gerçekleşmektedir. Simektitin dehidroksilasyonundan (DHx) kaynaklanan bozunma TG eğrisinde 190-720 °C aralığında %2,2’lik kütle kaybına karşılık gelmektedir. Sodyum simektit için toplam kütle kaybı (W+DHx) ve geride kalan miktar (RE) termal analiz verilerinden sırasıyla %5,20 ve %94,80 olarak hesaplanmıştır.

Bu toplam kütle kaybı (W + DHx) ham, Na-S ve organomodifiye edilmiş simektitler için farklı değerler alabilir fakat dehidroksilasyon (DHx) miktarının geride kalan miktara (RE) oranı ham, Na-S ve organomodifiye edilmiş simektitler için daima sabittir (Hedley vd., 2007; Onal ve Sarıkaya, 2008; Delbem vd., 2010; Sun vd., 2013; Cubuk vd., 2015). Bu oran termik analiz verilerini kullanarak Na-S için 0,023 olarak hesaplanmıştır. Farklı DDTMA miktarlarına sahip organo-simektitlerin termal analiz eğrileri Şekil 5.5 c-h arasında gösterilmiştir ve bunların termik analiz eğrilerinin ham ve Na-S’nin termik analiz eğrilerinden oldukça farklı olduğu tespit edilmiştir. Organo-simektitlerin termik analiz eğrilerinde 130 °C’nin altında adsorbe suların uzaklaşmasından kaynaklanan kütle kaybı miktarları, ham ve Na-S’nin kütle kaybı miktarlarından daha azdır. Bununla beraber organo-simektitlerin dehidroksilasyon sıcaklıkları saf simektite nispeten daha düşük sıcaklığa kaymıştır. Ayrıca 105-190 °C sıcaklık aralığında tabakalar arasındaki katyonlara koordine su türlerine ait DTA pikleri organo-simektitlerde gözlenmemiştir. Bu durum DDTMA katyonlarının tabakalar arasındaki katyonlarla yer değiştirdiğini gösterir (Hedley vd., 2007; Onal ve Sarıkaya, 2008; Delbem vd., 2010; Sun vd., 2013; Cubuk vd., 2015). Organo-simektitlerin termik analiz eğrilerinde toplam su kaybı ham ve Na-S örneklerine nispeten daha az olduğu (%1,8-%1,3) gözlenmiştir. Bu bulgu ATR FT-IR sonuçları ile uyum içerisinde olup ham simektitteki hidrofilik silikat yüzeyinin organo-simektitlerde hidrofobik yüzeye dönüştüğünü ispatlar (He vd., 2004; Zhu vd., 2011).

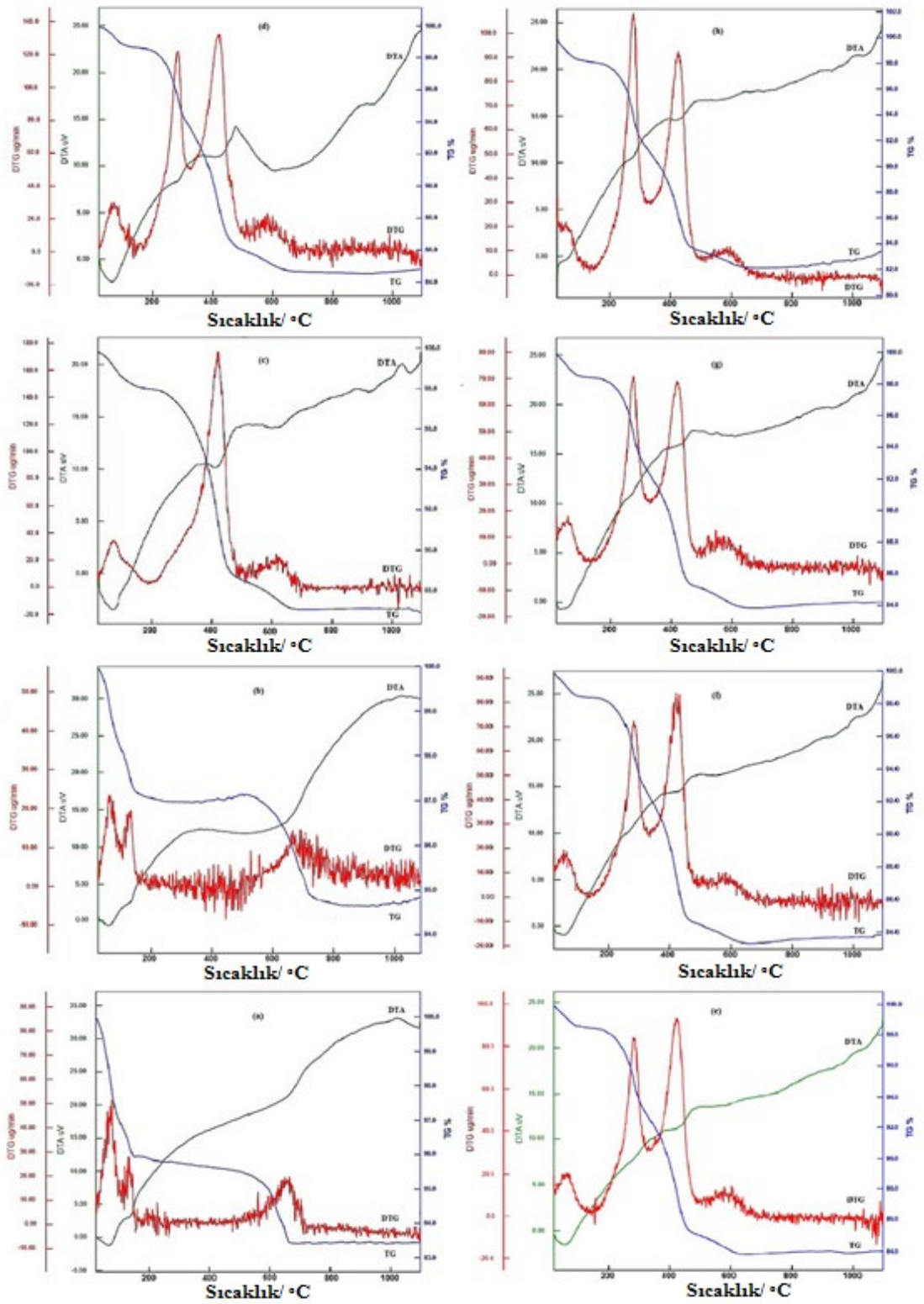
Termik analiz verilerinden elde edilen toplam su miktarı ve organik türlerin uzaklaşmasına ait kütle kayıpları Tablo 5.1’de verilmiştir. Şekil 5.5’te görüldüğü gibi bütün organo-simektitlerin termik analizlerinde 30-780 °C sıcaklık aralığında sürfaktan moleküllerinin uzaklaşmasına ait, 130 °C’nin altındaki sıcaklıklarda adsorbe türlerin dehidrasyonu ait ve 155-500 °C aralığında ise hidroksil gruplarının dehidroksilasyonundan kaynaklanan pikler görülmektedir. Dehidroksilasyon ve organik kationların bozunmasına ait kütle kayıpları üst üste çakışabilir ve bunları termik analiz eğrilerinden ayırmak oldukça zordur (Hedley vd., 2007; Onal ve Sarıkaya, 2008; Delbem vd., 2010). Bu yüzden organik türlerine ait kütle kayıpları DH_x/RE oranları dikkate alınarak hesaplanmalıdır ve hesaplanan değerler Tablo 5.1’de özet olarak verilmiştir. 0,5 KDK DDTMA-S için organik kation miktarı %8,9 iken 1,0 KDK DDTMA-S ve 3,0 KDK DDTMA-S aralığındaki diğer organo-killer için %12,1 ve %13,06 aralığındadır. Bu organik kation miktarları tabakalar arasındaki moleküler düzenleme durumlarına bağlıdır.

Tablo 5.1. Ham, Na-S ve DDTMA-S numunelerin bazı termik analiz verileri.

Numune	W ^a (%)	DH _x (%)	DDTMA(%)	RE(%)
Ham-S	4,1	2,3	---	93,6
Na-S	3,0	2,2	---	94,8
0,5 KDK	1,8 (40)	2,0	8,9	87,3
1,0 KDK	1,4 (53)	2,0	12,1	84,5
1,5 KDK	1,3 (57)	2,0	12,7	84,0
2,0 KDK	1,3(57)	2,0	12,8	83,9
2,5 KDK	1,3 (57)	2,0	12,6	84,1
3,0 KDK	1,3 (57)	1,94	13,06	83,6

30 ve 220 °C sıcaklık aralığındaki TG kütle kaybı; parantez içindekiler Na-S’ye göre yüzde kütle kayıpları.

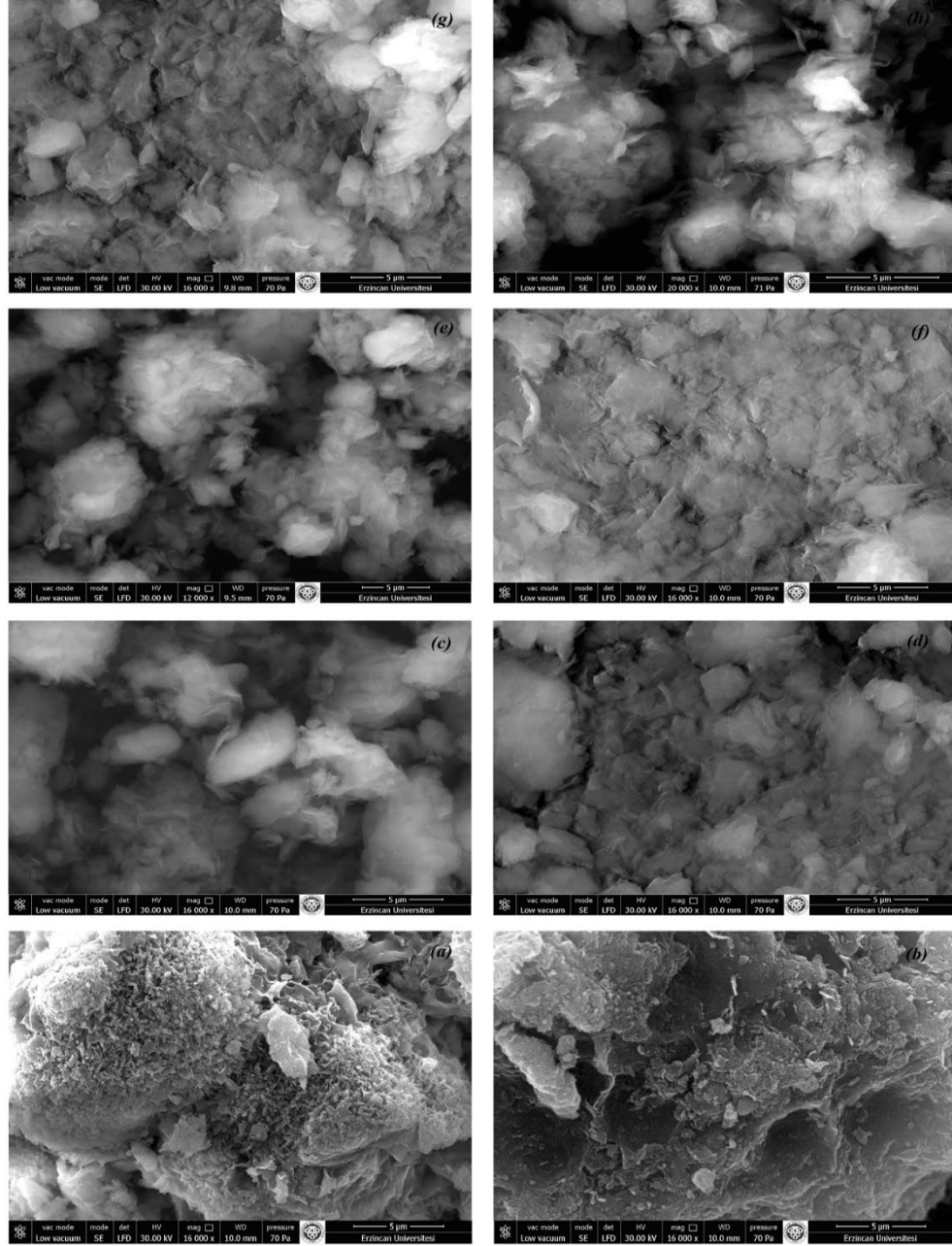
W: toplam su (adsorbe ve tabakalar arası su toplamı); DH_x: dehidroksilasyon; RE: 720 °C’de geride kalan kütle.



Şekil 5.5. (a) Ham, (b) Na-S ve (c-h) DDTMA-S; (c) 0,5 KDK, (d) 1,0 KDK, (e) 1,5 KDK, (f) 2,0 KDK, (g) 2,5 KDK, (h) 3,0 KDK, termik analiz eğrileri.

5.4. Ham, Na-S ve DDTMA-S Numunelerinin SEM Ölçümleri

Saf, Na-S ve çeşitli konsantrasyonlarda DDTMA katyonlarıyla modifiye edilmiş organo-simektitlerin SEM görüntüleri Şekil 5.6'da verilmiştir. Ham simektitin SEM görüntüsünde yığılmış ve pürüzlü parçacıklar tespit edilmişken organo-simektitlerin yüzeyleri ise daha pamuksu bir görünüme sahiptir (Liu vd., 2011; Fatimah ve Huda, 2013; Zawrah vd., 2014).



Şekil 5.6. (a) Ham, (b) Na-S ve (c-h) DDTMA-S; (c) 0,5 KDK, (d) 1,0 KDK, (e) 1,5 KDK, (f) 2,0 KDK, (g) 2,5 KDK, (h) 3,0 KDK, SEM görüntüleri.

5.5. Ham, Na-S ve DDTMA-S Numunelerinin Elektroforetik Mobilite Ölçümleri

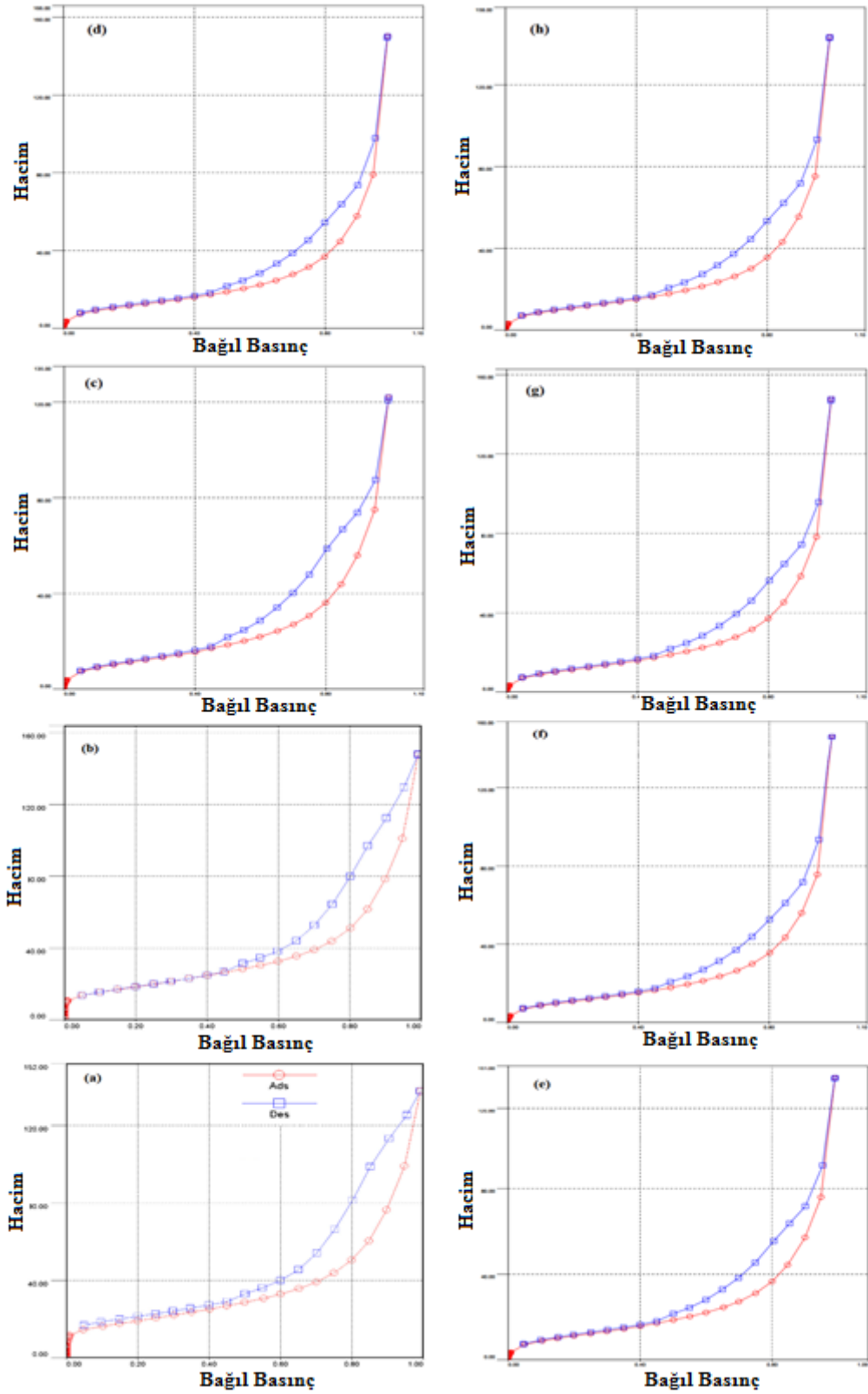
Numunelerin pH'ya bağlı elektroforetik mobilite değerleri Tablo 5.2'de verilmiştir. Ham, Na-S ve organo-simektitlerin elektroforetik mobilite değerleri bütün pH'larda (1,5 KDK için pH=4 ve pH=6 hariç) negatif değerdedirler. Bu durum negatif yüklü siloksan tabakasının baskın değerde olduğunu göstermektedir (Torn vd., 2003; Delgado vd., 2007; Bianchi vd., 2013). Bu çalışmada artan DDTMA konsantrasyonuna rağmen elektroforetik mobilite değerlerinin önemli ölçüde değişmediği negatif değerde olduğu tespit edilmiştir. Bu durum elektroforetik mobilite değerleri ve sürfaktan katyon miktarı arasında nicel bir ilişki olmadığını göstermektedir (Bianchi vd., 2013).

Tablo 5.2. Ham, Na-S ve DDTMA-S numunelerin elektroforetik mobilite verileri.

	Numune			Elektroforetik mobilite ($\mu\text{cm/Vs}$)		
	pH=2,00	pH=4,00	pH=6,00	pH=8,00	pH=10,00	pH=12,00
Ham-S	-0,87±0,05	-1,85±0,07	-2,10±0,09	-1,85±0,12	-1,74±0,14	-1,320±0,24
Na-S	-1,23±0,01	-1,51±0,03	-2,11±0,03	-2,01±0,05	-2,04±0,01	-1,860±0,01
0,5KDK	-0,91±0,01	-1,91±0,02	-2,30±0,01	-2,69±0,01	-2,86±0,01	-3,34±0,01
1,0KDK	-1,58±0,01	-1,33±0,01	-2,37±0,02	-2,69±0,02	-2,91±0,04	-2,83±0,03
1,5KDK	-0,59±0,02	0,27±0,02	0,04±0,01	-1,11±0,01	-2,50±0,02	-2,69±0,04
2,0KDK	-1,18±0,01	-1,13±0,01	-0,55±0,01	-1,37±0,02	-2,19±0,04	-2,24±0,04
2,5KDK	-0,99±0,02	-1,16±0,02	-1,96±0,01	-2,41±0,07	-2,71±0,03	-3,11±0,04
3,0KDK	-1,10±0,05	-0,74±0,01	-2,08±0,01	-2,70±0,01	-3,03±0,04	-3,42±0,03

5.6. Ham, Na-S ve DDTMA-S Numunelerinin Yüzey Alanı Ölçüm Verileri

Kil minerallerinin yüzey alanları sahip oldukları içteki ve dıştaki gözeneklerin sayısı ve boyutlarıyla ilişkilidir. Gözenek çapı 2 nm'den küçük olan gözenekler mikro gözenek; 2-50 nm boyut aralığında olanlar mezo gözenek ve 50 nm'den büyük gözenek çapına sahip olanlar ise makro gözenek olarak adlandırılır. Mikro gözenek ve mezo gözeneklerin killerin yüzey alanına katkısı oldukça fazla iken makro gözeneklerin katkısı ihmal edilecek düzeydedir. Ham, Na-S ve organo-simektitlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 5.7'de verilmiştir. IUPAC veya BDDT (Brunauer, Deming, Deming ve Teller) sınıflandırmalarına göre kil örneklerinin hepsi tip-II davranışına uymaktadırlar (Zadaka vd., 2010; Cubuk vd. 2015). Adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrilerinden görüldüğü gibi bütün numuneler çoğunlukla mezo gözenekli yapıdadırlar. Numunelerin yüzey alanları, gözenek hacimleri, gözenek alanları ve gözenek boyutları Tablo 5.3'de özetlenmiştir. Ham bentonitin BET yüzey alanı $67,70 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olarak ölçülmüştür ve bunun $6,9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 'i mikro gözenek katkısı $53 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 'i ise mezo gözenek yüzey alanı katkısından oluşmaktadır. Na-S'nin BET yüzey alanı ise ham kile nispeten az bir düşüşle $65,30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Organo-simektitlerin yüzey alanı ise ham ve Na-S'nin yüzey alanlarına nispeten daha düşük değerlerdedir. Bu durum kil tabakaları arasına yerleşen büyük boyutlu DDTMA katyonlarının yüzey alanı ölçümünde kullanılan azot moleküllerinin iç tabakaya girişini engellemesi ile açıklanır (Hacıyakupoglu ve Orucoglu, 2013). Buna ilaveten organo-simektitlerin gözenek boyutları ham simektite nispeten büyüktürler. Ayrıca bütün organo-killerde mikro gözenek yüzey alanlarının olmadığı ve sadece mezo gözenek yapılı olduğu tespit edilmiştir. Organo-killerde mikro gözeneklerin olmaması mikro gözenek girişlerinin organo-katyon türleri tarafından kapatılmasıyla açıklanabilir (Caglar, 2012; Cubuk vd., 2015)



Şekil 5.7. (a) Ham, (b) Na-S ve (c-h) DDTMA-S; (c) 0,5 KDK, (d) 1,0 KDK, (e) 1,5 KDK, (f) 2,0 KDK, (g) 2,5 KDK, (h) 3,0 KDK, adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri.

Tablo 5.3. Ham, Na-S ve DDTMA-S numunelerinin bazı dokusal parametreleri.

Numune	S^{BET} (m^2g^{-1})	S^L (m^2g^{-1})	S^{MP} (m^2g^{-1})	$B_{JH}S^{MP}$ (m^2g^{-1})	V^{MP} (cm^3g^{-1})	$B_{JH}V^{MP}$ (cm^3g^{-1})	APW^{BET} (nm)
Ham-S	67,7	71,2	6,9	53,0	0,003	0,20	12,60
Na-S	65,3	69,8	1,8	55,1	0,001	0,22	14,01
0,5 KDK	42,9	45,8	----	42,9	----	0,23	18,85
1,0 KDK	42,6	45,1	----	43,9	----	0,21	19,99
1,5 KDK	42,2	43,3	----	43,4	----	0,21	20,80
2,0 KDK	40,0	43,7	----	41,6	----	0,21	23,15
2,5 KDK	36,8	39,7	----	37,0	----	0,19	19,99
3,0 KDK	34,9	36,4	----	35,3	----	0,18	23,25

5.7. Ham, Na-S ve HDTMA-S Numunelerinin Toz X-ışınları Kırınım Verileri

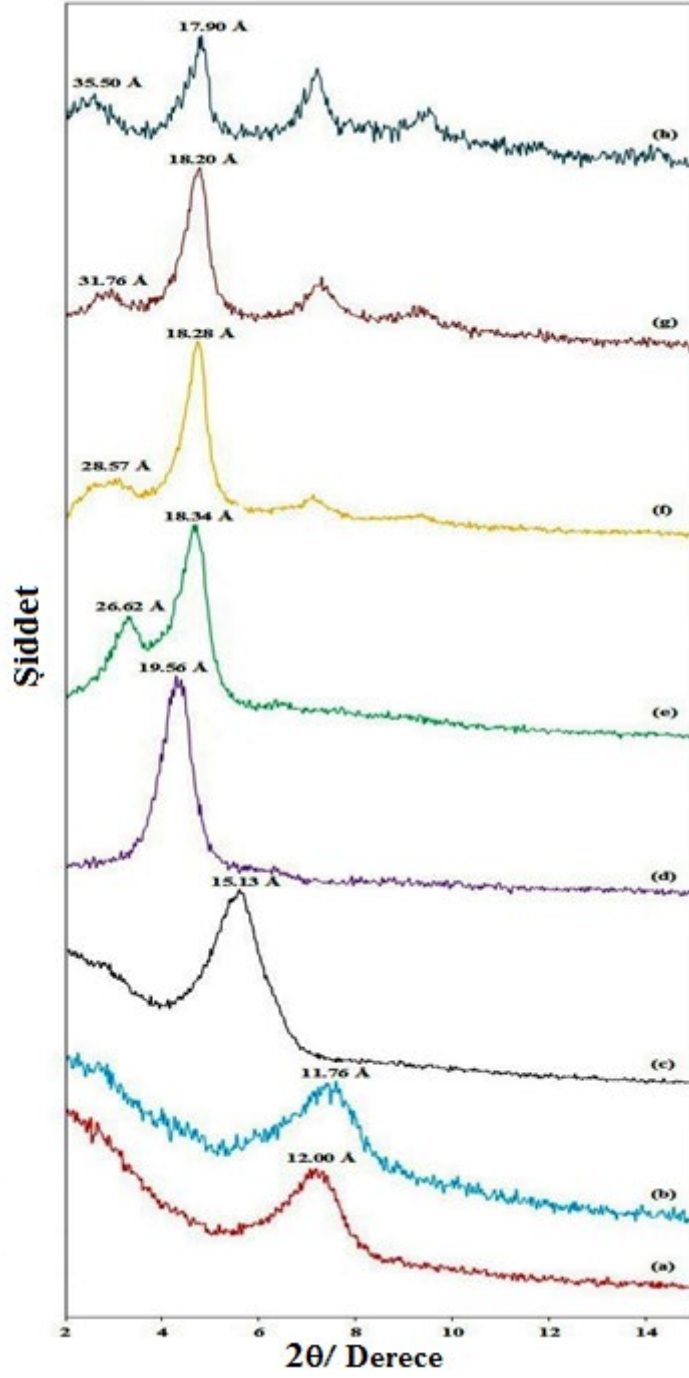
Ham simektit, Na-simektit ve altı farklı HDTMA konsantrasyonu (0,5-3,0 KDK) ile hazırlanan organo-simektit numunelerin PXRD desenleri Şekil 5.8 (a-h)'de gösterilmiştir. Ham simektitin 12,00 Å değerine sahip temel boşluğu (d_{001}), ham simektitin baskın olarak sodyum-montmorillonit içerdiğini göstermektedir (Tabak vd., 2007; Karakaya vd., 2011). Sodyum katyonları (Na^+) ile homoiyonik hale getirilen kilin (Na-S) d_{001} değerinde önemli bir değişim gözlenmemektedir ve temel boşluğu (d_{001}) 7,52 (2θ) açısında 11,76 Å değere karşılık gelen pik olarak gözlenmiştir (Şekil 5.8b). Na-S'nin tabakaları arasına farklı konsantrasyonlardaki HDTMA katyonlarının girilmesi 15,61-35,50 Å aralığında değişen temel boşluklara sahip yeni piklerin oluşmasını sağlamıştır.

Bu genişlemeler HDTMA moleküllerinin düzenlemeleri ve konsantrasyonu ile ilişkilidir (He vd., 2006; Hu vd., 2013; He vd., 2010; Zaghouane-Boudiaf vd., 2014; Zawrah vd., 2014). Tabakalar arasındaki HDTMA katyonlarının düzenlenme biçimleri sürfaktan molekülün boyutu ve tabaka genişleme miktarı karşılaştırılarak tespit edilebilir. 0,5 KDK konsantrasyonuna sahip HDTMA katyonlarının simektit tabakaları arasına girmesiyle elde edilen 0,5 KDK HDTMA-S, 5,84 (2θ) açısında 15,13 Å değerine sahip d_{001} kırınım piki vermiştir. 0,5 KDK HDTMA-S temel boşluk değerinden (15,13 Å) simektitin TOT birim kalınlığının (9,70 Å) çıkarılması ile tabaka genişlemesi 5,43 Å hesaplanır (Zhou vd., 2007; Hu vd., 2013; Sun vd., 2013). Bu durum 4,20 Å yüksekliğine ve 23,50 Å

genişliğine sahip HDTMA moleküllerinin katyon değişim mekanizmasıyla simektit tabakaları arasına paralel olarak lateral monolayer düzenlemesiyle yerleştiğini göstermektedir (Majdan vd., 2009; Hu vd., 2013; Silva vd., 2014). 1,0 KDK HDTMA-S numunesinin d_{001} temel pik kırınımı $4,52(2\theta)$ açısında $19,56 \text{ \AA}$ değerinde gözlenmiştir.

Bu değer yüzey aktif katyonlarının kilin tabakaları arasına lateral bilayer düzenleme yaparak konumlandığını göstermektedir (Majdan vd., 2009; Liu vd., 2011; Gammoudi vd., 2012; Hu vd., 2013; Ouellet-Plamondana vd., 2014). 1.5 KDK HDTMA-S'nin X-ışınları toz kırınım desenlerinde HDTMA katyonunun iki farklı konformasyonda düzenlendiğini gösteren $3,32$ ve $4,82 (2\theta)$ açılarında sırasıyla $26,62$ ve $18,34 \text{ \AA}$ değerine sahip iki pik tespit edilmiştir. $26,62 \text{ \AA}$ değerine sahip pik sürfaktan katyonunun paraffin monolayer düzenlenmede, $18,34 \text{ \AA}$ değerindeki pik ise lateral bilayer düzenlenmede yapılandığına atfedilir. Benzer şekilde, 2,0 KDK HDTMA-S, 2,5 KDK HDTMA-S ve 3,0 KDK HDTMA-S numunelerinin herbirinin X-ışınları toz kırınım desenlerinde de iki farklı temel pikler belirlenmiştir. Bu değerler 2,0 KDK HDTMA-S için $28,57$ ve $18,28 \text{ \AA}$, 2,5 KDK HDTMA-S için $31,76$ ve $18,20 \text{ \AA}$, 3,0 KDK HDTMA-S için ise $35,50$ ve $17,98 \text{ \AA}$ olarak tespit edilmiştir. Bu üç organo-simektitin $18,00 \text{ \AA}$ civarındaki pik keskin ve şiddetli iken, $30,00 \text{ \AA}$ civarındaki pik ise yayvan ve daha az şiddetli olarak öne çıkmıştır. Bu piklerde sürfaktan katyonlarının kil tabakaları arasında hem lateral bilayer olarak hem de paraffin monolayer olarak yerleştiklerini işaret etmektedir (Zhou vd., 2007; Liu vd., 2011).

Genel olarak organik katyonların tabakalar arasındaki düzenlenme biçimleri belli bir konsantrasyonda yüklenen yüzey aktif madde miktarıyla ilişkili olduğu görülmüştür. 0,5; 1,0 ve 1,5 KDK organo-simektitlerde, yüzey aktif madde miktarı kademeli olarak arttırıldığında kilin temel boşluğunun kademeli olarak arttığı ve buna bağlı olarak organik katyonun düzenlenmesinin farklı olduğu tespit edilmiştir. Halbuki 2,0; 2,5 ve 3,0 KDK miktarında yüzey aktif madde yüklendiğinde kilin temel boşluğunun hemen hemen değişmediği belirlenmiştir.



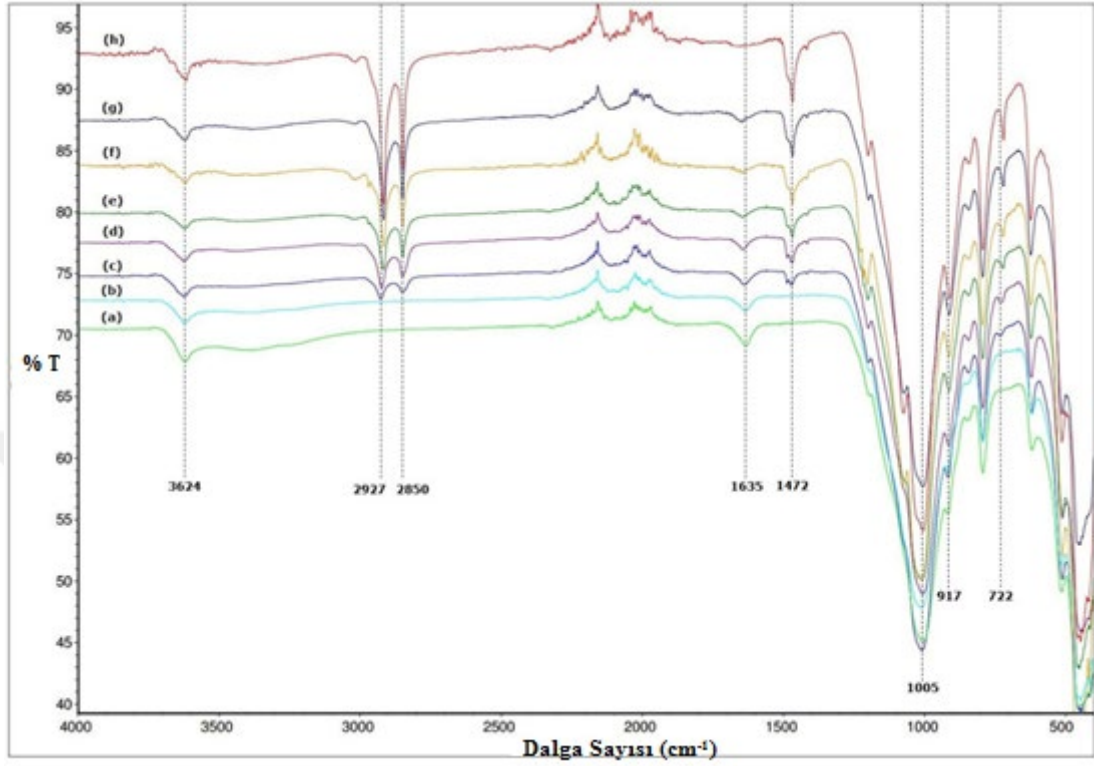
Şekil 5.8. (a) Ham, (b) Na-S ve (c-h) HDTMA-S; (c) 0,5 KDK, (d) 1,0 KDK, (e) 1,5 KDK, (f) 2,0 KDK, (g) 2,5 KDK, (h) 3,0 KDK, temel boşlukları.

5.8. Ham, Na-S ve HDTMA-S Numunelerinin ATR-FT-IR Verileri

Ham simektit, Na-S ve altı farklı HDTMA konsantrasyonu (0,5-3,0 KDK) ile hazırlanan organo-simektit numunelerin ATR FT-IR spektrumları Şekil 5.9'da gösterilmiştir. Organik katyonların kilin tabakalar arasındaki moleküler çevresi ve etkileşim tipleri ham ve organo-simektitlerin ATR FT-IR spektrumlarının karşılaştırılmasıyla yorumlanabilir. Ham simektitin ATR FT-IR spektrumundaki 3624 ve 918 cm^{-1} 'deki IR bandları sırasıyla oktahedral tabakadaki Al-Al-OH yapısal hidroksillerin gerilme ve eğilme titreşimlerinden kaynaklanırken, 3402 ve 1635 cm^{-1} 'deki IR bandları ise sırasıyla absorplanmış suyun OH gerilme ve eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. HDTMA katyonlarının kil tabakaları arasına girmesiyle 3402 ve 1635 cm^{-1} 'deki IR bandlarının şiddetleri sürfaktan konsantrasyonuna bağlı olarak kademeli bir şekilde azalırken, 3624 ve 918 cm^{-1} 'deki IR bandlarında önemli değişiklikler olmamaktadır. Adsorbe olmuş suya ait IR bandlarındaki bu şiddet azalmaları, HDTMA katyonları ile tabakalar arasındaki su ile koordine olmuş değiştirilebilir katyonların yer değiştirmesinden ortaya çıkmaktadır. Bu işlem aynı zamanda ham simektitin hidrofilik olan yüzeyinin hidrofobik yüzeye dönüşmesini sağlamaktadır (He vd., 2006; Majdan vd., 2009; Park vd., 2013; Zaghouane-Boudiaf vd., 2014; Zawrah vd., 2014). Organo-simektitlerin ATR spektrumlarında tabakalar arasına giren HDTMA katyonlarından kaynaklanan ve sürfaktan konsantrasyonuyla şiddetleri artan 2927, 2850, 1472 ve 722 cm^{-1} 'de bandlar gözlenmiştir. Bu IR bandları sırasıyla metilen gruplarının asimetrik gerilme, simetrik gerilme, makaslama ve sallanma eğilme titreşimlerine aittir.

2927 ve 2850 cm^{-1} 'de gözlenen gerilme titreşimleri, 2,0 ve 3,0 KDK organo-simektitlerin ATR spektrumlarında 2916 ve 2848 cm^{-1} 'e kayarken, 1472 ve 722 cm^{-1} 'de gelen eğilme titreşimlerinin pozisyonlarında herhangi bir değişiklik olamamaktadır. Bu durum, yüzey aktif katyonlarının yüklenme miktarının ve düzenlenme şeklinin gerilme titreşimlerini etkilediği fakat eğilme titreşimlerini etkilemediğini göstermektedir (He vd., 2006; Xue vd., 2007; Zhou vd., 2007; Liu vd., 2009; He vd., 2010; Zaghouane-Boudiaf vd., 2014). Bunlara ilaveten, HDTMA katyonunun kil tabakaları arasına sızması Si-O-Si gerilme titreşiminin şiddet ve pozisyonlarında değişikliklere sebep olmaktadır. Ham simektitin ATR spektrumunda 1198 cm^{-1} 'de gelen Si-O-Si gerilme bandı organo-simektitlerin ATR spektrumunda daha dar bir band olarak 1009 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 620 cm^{-1} 'deki birleşik

Al-O ve Si-O bandının şiddeti artarken, 1076 cm^{-1} 'deki Al-O-Si titreşim bandında herhangi bir değişiklik olmamaktadır.



Şekil 5.9. (a) Ham, (b) Na-S ve (c-h) HDTMA-S; (c) 0,5 KDK, (d) 1,0 KDK, (e) 1,5 KDK, (f) 2,0 KDK, (g) 2,5 KDK, (h) 3,0 KDK, ATR FT-IR verileri.

5.9. Ham, Na-S ve HDTMA-S Numunelerinin Termik Analiz Verileri

Numunelerin termik analiz eğrileri (TG-DTG ve DTA) Şekil 5.10 (a-h)'de gösterilmiştir. Ham simektitin TG eğrisinde 30-219 °C sıcaklık aralığında dehidrasyondan kaynaklanan iki basamaklı ve toplam %4,10'lük kütle kaybı gözlenmiştir. İlk basamak TG eğrisinde 30-105 °C sıcaklık aralığında %3,00'lük kütle kaybıyla yüzeye adsorbe suyun uzaklaşmasından kaynaklanırken, 105-219 °C sıcaklık aralığındaki %1,1'lik kütle azalmasına sahip ikinci basamak ise tabakalar arasındaki katyonlara koordine olmuş suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Bu basamaklar DTA eğrilerinde sırasıyla 72 ve 131 °C maksimumlu endotermik pikler şeklinde kaydedilmiştir. Ham simektitin dehidroksilasyonuna karşılık gelen 491-783 °C sıcaklık aralığındaki %2,30'lük kütle azalması, DTA eğrisinde 661 °C maksimumlu endotermik pik olarak gözlenmiştir. Na-Ssimektitin DTG eğrisinde 69, 135 ve 666 °C'de sırasıyla, adsorbe su, katyonlara koordine su ve hidroksil gruplarının uzaklaşmasından kaynaklanır.

30-180 °C ve 180-720 °C sıcaklık aralıklarında hesaplanan kütle kayıpları sırasıyla %3,0 ve %2,20'dir. Bunlar sırasıyla toplam su kaybı miktarı W (adsorbe edilmiş su ve katyon ile koordine edilmiş su toplamı) ve dehidroksilasyon (DHx) miktarlarıdır. Böylece 30-720 °C sıcaklık aralığındaki toplam kütle kaybı (W+DHx) ve geride kalan katı miktar (RE) ise sırasıyla %5,20 ve %94,80 olarak hesaplanır. Burada çalışılan organo-simektitlerin dehidroksilasyon miktarları kendi aralarında ve Na-simektite göre farklı olabilir. Ancak hem Na-simektit ve hem de herbir organo-simektitin dehidroksilasyon (DHx) miktarlarının geride kalan katı miktara (RE) oranı (DHx/RE) sabit olmalıdır (Onal ve Sarıkaya, 2008; Delbem vd., 2010). Na-S için hesaplanan bu değer 0,023'tür.

Şekil 5.10 (c-h)'de organo-simektitlerin termik analiz eğrileri verilmiştir. Na-S ve organo-simektitlerin termik analiz eğrileri arasındaki dikkate değer farklılıklar tespit edilmiştir. Organo-simektitlerin termik analiz eğrilerinde HDTMA katyonlarının tabakalar arasındaki katyonlarla (katyonlara koordine sular bulunmaktaydı) tamamıyla yer değiştirmesinden ötürü, katyonlara koordine olmuş suların giderilmesine ait kütle kayıpları ve pikleri bulunmamaktadır. Buna ilaveten organo-simektitlerin termik analizlerinde 200 °C 'nin altında uzaklaşan toplam su miktarı ham ve Na-S'ye göre hem daha az ve hem de daha düşük sıcaklıkta elimine edilmektedir. Bu durum, sürfaktan molekülleriyle muamele edilen simektitin yüzey enerjisinin azaltılması ve silikat yüzeyinin hidrofiliklikten hidrofobikliğe dönüşmesi ile açıklanabilir. Bu bulgu ATR FT-IR sonuçları ile uyum içerisindedir (Massinga vd., 2010; Zhu vd., 2011; Zawrah vd., 2014; Zaghouane-Boudiaf vd., 2014). Organo-simektitlerin termal ayrışması üç aşamada gerçekleşmektedir: 140 °C'nin altında adsorbe olmuş suların dehidrasyonu, daha sonra sürfaktan moleküllerinin uzaklaşması ve ardından simektitin hidroksil gruplarının dehidroksilasyonu ile birlikte sürfaktanların organik karbonlu kalıntılarının uzaklaşması. Organo-simektitlerin termik analiz eğrilerinde organik katyonların uzaklaşmasına ait kütle kayıplarını, simektitin hidroksil gruplarının dehidroksilasyonuna ait kütle kayıplarından ayırt etmek oldukça zordur (Onal ve Sarıkaya, 2008). Bu nedenle, organo-simektitin organik katyon ve dehidroksilasyonu miktarı, yukarıda belirttiğimiz gibi değişmez değere sabit olan DHx/RE oranını kullanarak hesaplanmıştır (Tablo 5.4). Ayrıca, organo-simektitlerin toplam su miktarları (yüzde olarak) Na-S'ye göre hesaplanmıştır ve elde edilen tüm veriler Tablo 5.4'te özetlenmiştir (Hedley vd., 2007).

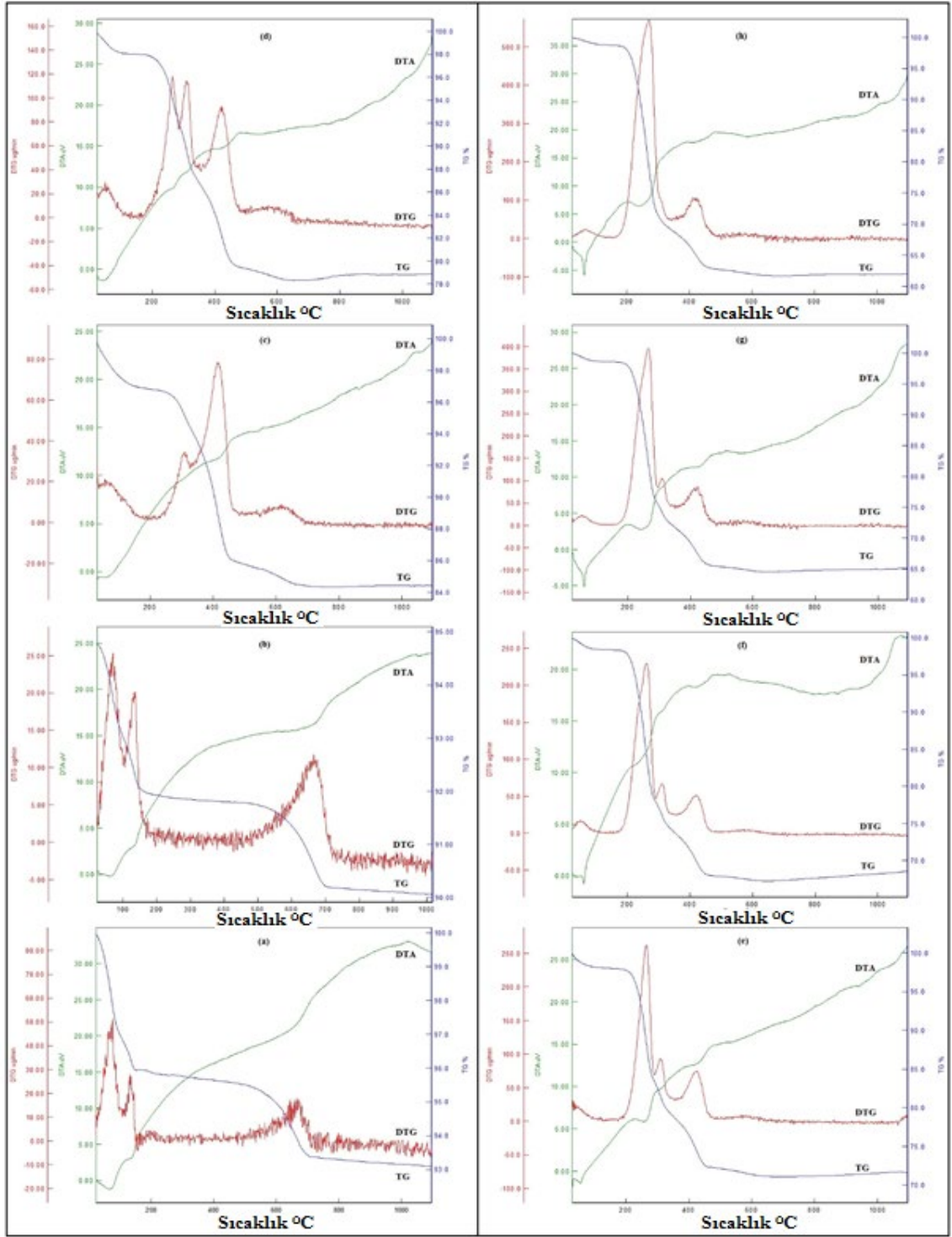
Organo-simektitlerde artan HDTMA katyonu miktarına bağlı olarak, adsorbe olmuş su miktarı kademeli olarak %2,7'den (0,5 KDK HDTMA-S için) %0,9'a (3,0 KDK HDTMA-S için) azalmaktadır. Organo-simektitlerin termik analiz eğrilerinde organik içeriğin tabakalar arasına giren yüzey aktif maddenin artan miktarı ile paralellik gösterdiği, buna karşın HDTMA katyonlarının termik bozunma sıcaklıklarının yüklenen yüzey aktif madde miktarı ile azaldığı belirlenmiştir (Zhou vd., 2007; Hu vd., 2013; Sun vd., 2013). Düşük konsantrasyonda (1,0 KDK ve daha az miktarı) yüklenen yüzey aktif katyonlar tabakalar arasındaki sodyum katyonları ile verimli bir şekilde yer değiştirerek kilin tabakaları arasına elektrostatik etkileşimlerle yerleşmektedir (Zu vd., 2010; Park vd., 2013; Sun vd., 2013). Yüklenen yüzey aktif katyon miktarı artırıldığında, bu katyonlar hem kilin tabakaları arasına farklı konfigürasyonlarda yerleşmişler hem de kilin tetrahedral tabakasında birbirleri üzerine van der Waals etkileşimleriyle yığılmışlardır. Bu durum organo-simektitlerin 250-450 °C sıcaklık aralığında iki veya üç DTG piki vermesiyle ve X-ışınları verileriyle uyumludur (Ganguly vd., 2011; Bilgic vd., 2014). Bunlara ilaveten artan yüzey aktif katyon miktarıyla dehidroksilasyon sıcaklığı azalmaktadır. Bu durum ise organo-simektitlerden hidroksil birimlerinin daha kolay kaybedilmesi ile açıklanabilir (He vd., 2006; Paiva vd., 2008; He vd., 2010; Zhu vd., 2011).

Tablo 5.4. Ham, Na-S ve HDTMA-S numunelerinin termik analiz verileri.

Numune	W ^a (%)	DHx+HDTMA%	DHx(%)	HDTMA(%)	RE(%)
Ham-S	4,1	2,3	2,3	---	93,6
Na-S	3,0	2,2	2,2	---	94,8
0,5 KDK	2,7 (10)	12,7	2,0	10,7	84,6
1,0 KDK	1,9 (37)	19,7	1,8	17,9	78,4
1,5 KDK	1,3 (57)	27,0	1,7	25,3	71,7
2,0 KDK	1,4 (53)	30,7	1,6	29,1	67,9
2,5 KDK	1,3 (57)	34,3	1,5	32,8	65,0
3,0 KDK	0,9 (70)	37,1	1,4	35,7	62,0

30 ve 180 °C sıcaklık aralığındaki TG kütle kaybı; parantez içindekiler Na-S'ye göre yüzde kütle kayıpları.

W: toplam su (adsorbe ve tabakalar arası su toplamı); DHx: dehidroksilasyon; RE: 720 °C'de geride kalan kütle.



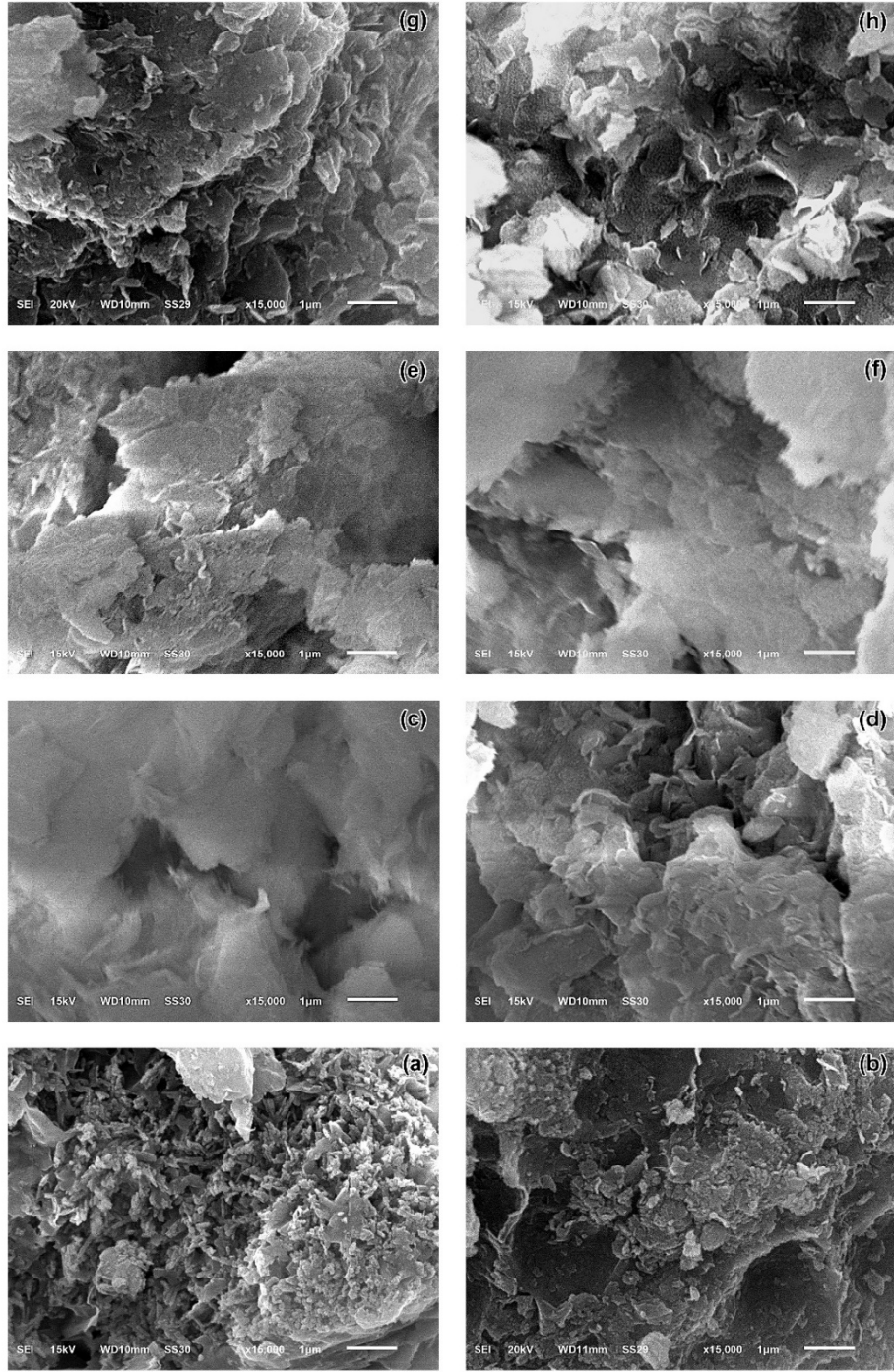
Şekil 5.10. (a) Ham, (b) Na-S ve (c-h) HDTMA-S; (c) 0,5 KDK, (d) 1,0 KDK, (e) 1,5 KDK, (f) 2,0 KDK, (g) 2,5 KDK, (h) 3,0 KDK, termik analiz eğrileri.

5.10. Ham, Na-S ve HDTMA-S Numunelerinin SEM Ölçümleri

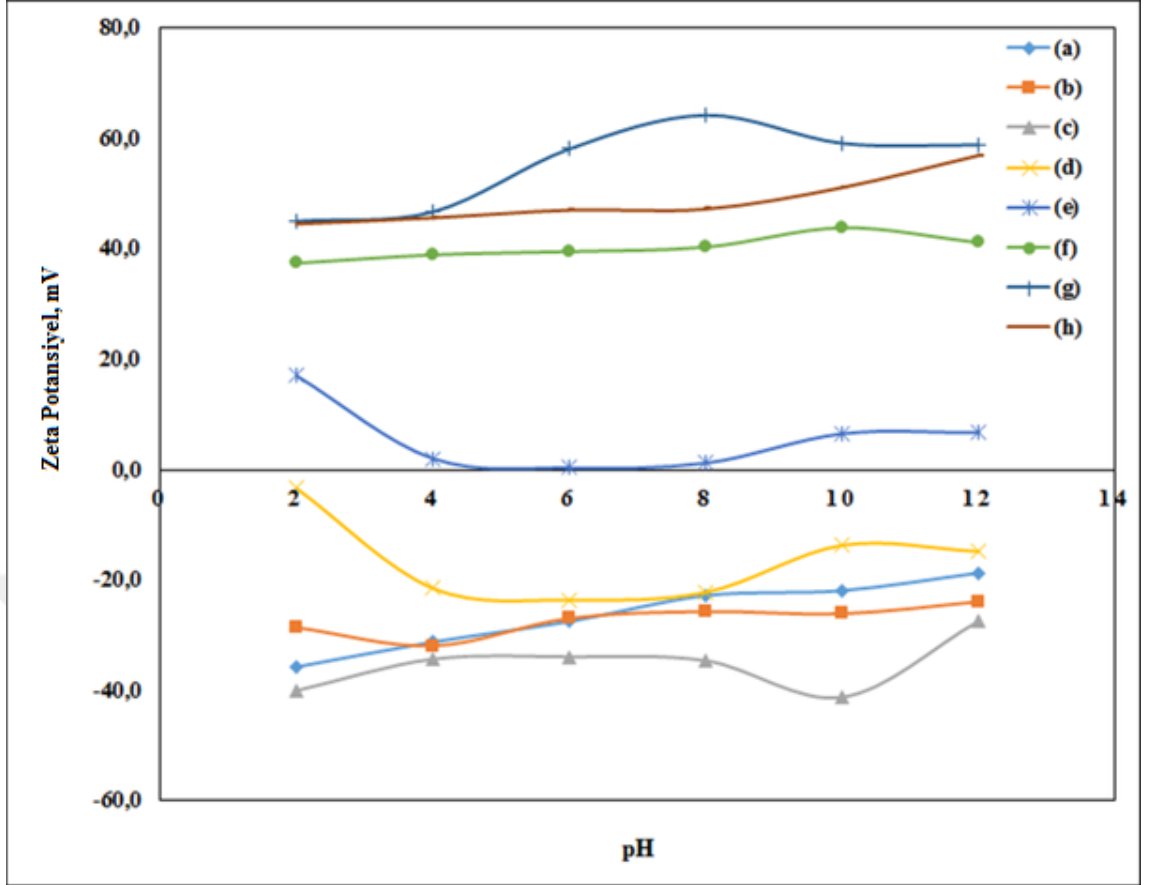
SEM, sürfaktan katyonlarının simektit tabakaları arasına sızması sonrasında kilin parçacık boyutunu ve morfolojik değişikliklerini incelemek için uygun bir tekniktir. Ham, Na-S ve farklı HDTMA konsantrasyonlarıyla modifiye edilmiş organo-simektitlerin SEM görüntüleri Şekil 5.11'de verilmiştir. Ham ve modifiye simektitlerin morfolojisinde önemli farklılıklar olduğu görülmektedir. Ham simektitin SEM görüntüsünde yığın halinde ve pürüzlü kaba parçacıklar varken, organosimektitler yüzeyleri (0,5 KDK HDTMA-S, 1,0 KDK HDTMA-S, 1,5 KDK HDTMA-S ve 2,0 KDK HDTMA-S) pamuksu şekilli bir görünüme sahiptirler. Ayrıca yüksek HDTMA miktarlı (2,5 KDK HDTMA-S ve 3,0 KDK HDTMA-S) organo-simektitler daha kompakt (sıkılaştırılmış) yüzey yapısına sahiptirler (Zaghouane-Boudiaf vd., 2014).

5.11. Ham, Na-S ve HDTMA-S Numunelerinin Elektroforetik Mobilite Ölçümleri

Numunelerin elektroforetik mobilite-pH eğrileri Şekil 5.12'de ve ilgili değerleri ise Tablo 5.5'te verilmiştir. Tablo 5.5'te verilen değerlere göre, Ham, Na-S ve düşük konsantrasyonlardaki (0,5 KDK ve 1,0 KDK) HDTMA-S'ler, bütün pH değerlerinde negatif elektroforetik mobilite göstermişlerdir. Bu durum kalıcı olarak negatif yüklü siloksan tabakasının baskın etkide olduğunu göstermektedir (Torn vd., 2003; McFarlane vd., 2006; Delgado vd., 2007). Bununla birlikte, 1,5 KDK, 2,0 KDK, 2,5 KDK ve 3,0 KDK HDTMA-S süspansiyonlarının elektroforetik mobilite değerleri pozitif değerlere kaymıştır ve 2,5 KDK HDTMA-S en yüksek pozitif elektroforetik mobilite değerlerine sahiptir. Sonuç olarak, yüklenen sürfaktan miktarına bağlı olarak numunelerin elektroforetik mobilite değerleri değişmektedir.



Şekil 5.11. (a) Ham, (b) Na-S ve (c-h) HDTMA-S; (c) 0,5 KDK, (d) 1,0 KDK, (e) 1,5 KDK, (f) 2,0 KDK, (g) 2,5 KDK, (h) 3,0 KDK, SEM görüntüleri.



Şekil 5.12. (a) Ham, (b) Na-S ve (c-h) HDTMA-S; (c) 0,5 KDK, (d) 1,0 KDK, (e) 1,5 KDK, (f) 2,0 KDK, (g) 2,5 KDK, (h) 3,0 KDK, zeta potansiyel-pH eğrileri.

Tablo 5.5. Ham, Na-S ve HDTMA-S numunelerinin elektroforetik mobilite değerleri.

Numune	Elektroforetik mobilite ($\mu\text{cm/Vs}$)					
	pH=2,00	pH=4,00	pH=6,00	pH=8,00	pH=10,00	pH=12,00
Ham-S	-0,87±0,05	-1,85±0,07	-2,10±0,09	-1,85±0,12	-1,74±0,14	-1,32±0,24
Na-S	-1,23±0,01	-1,51±0,03	-2,11±0,03	-2,01±0,05	-2,04±0,01	-1,86±0,01
0,5 KDK	-3,06±0,16	-2,56±0,21	-2,57±0,16	-2,79±0,13	-3,68±0,04	-2,22±0,13
1,0 KDK	-0,56±0,51	-1,81±0,25	-2,15±0,59	-1,53±0,50	-1,18±0,18	-1,17±0,02
1,5 KDK	1,53±0,37	0,12±0,08	-0,09±0,01	-0,04±0,01	0,38±0,17	0,73±0,43
2,0 KDK	2,94±0,37	3,10±0,08	3,16±0,07	3,17±0,19	3,43±0,27	3,40±0,43
2,5 KDK	3,66±0,01	4,06±0,01	4,72±0,21	5,07±0,07	4,64±0,03	4,60±0,02
3,0 KDK	3,49±0,05	3,55±0,06	3,69±0,06	3,73±0,06	4,00±0,10	4,49±0,08

5.12. Ham, Na-S ve HDTMA-S Numunelerinin Yüzey Alanı Ölçüm Verileri

Numunelerin azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 5.13'te gösterilmektedir. IUPAC sınıflamasına veya BDDT (Brunauer, Deming, Deming and Teller) sınıflandırmasına göre, simektit numunelerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Tip II davranışlarını sergilemektedir (Gregg vd., 1991). Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi şekli, tüm numunelerin esas olarak mezo gözenekli katılar olduğunu göstermektedir. Ham ve organo-simektitlerin azot adsorpsiyon izotermi arasındaki önemli farkların bağıl basıncın 0,10'dan (P/P_0) daha düşük bölgede olduğu görülmektedir. Ham simektitin organo-simektitlere nispeten daha düşük bağıl basınçta ($P/P_0 < 0,01$) adsorbe edilmiş hacimdeki meydana gelen daha fazla artış saf bazı mikro gözeneklerin varlığını (Faghihian ve Mohammadi, 2012), organo-killerde ise mikro gözenek miktarlarının önemsiz düzeyde olduğunu göstermektedir. $P/P_0=0,4$ 'e kadar monomoleküler ve multimoleküler adsorpsiyon tamamlandıktan sonra kılcal yoğunlaşma başlar ve tüm mezo gözenekleri $P/P_0=0,96$ 'ya kadar doldurur. Kapiler yoğunlaşma öncelikle en dar mezo gözeneklerde başlarken, kılcal buharlaşma ise en

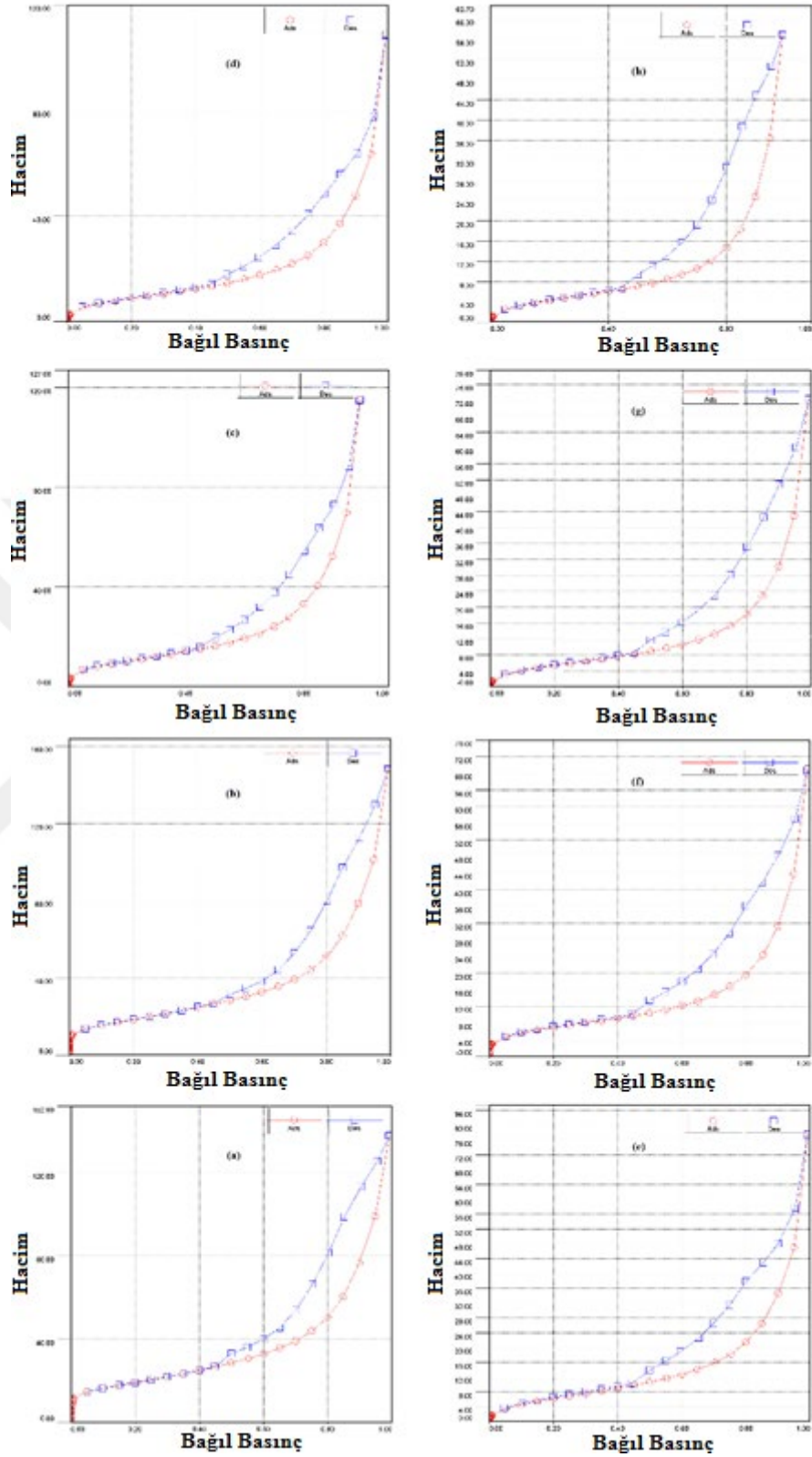
erken daha büyük mezo gözeneklerde başlar (Noyan vd., 2007). Bu fark, adsorpsiyon desorpsiyon izotermi arasındaki histerezisin başlıca sebebidir. Tüm numunelerin izotermi 0,40 ila 0,99 bağıl basınç aralığında benzerdir ve tipik olarak düzensiz mezo gözenek sistemleri için gözlemlenen H3 tipi histerezis kavislerini göstermektedir.

Ham, Na-S ve organo-simektit numunelerinin azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi analizlerinden elde edilen yüzey alanları, gözenek hacimleri, gözenek alanları ve gözenek boyutları gibi dokusal parametreleri Tablo 5.6'da verilmiştir. Ham kilin mezo gözenek yüzey alanı mikro gözenek yüzey alanından daha fazla olup BET yüzey alanı $67,7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Tablo 5,6'dan görülebileceği gibi, Na-S'nin hem mikro gözenek alanı ($1,8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) hem de BET yüzey alanı ($65,3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) ham simektitten daha düşüktür ancak mezo gözenek alanı ise ham kile oldukça yakın değerdedir. Na-S'ye HDTMA katyonlarının yüklenmesiyle elde edilen 0,5 KDK HDTMA-S için yüzey alanları ve gözenek hacimleri dikkate değer bir şekilde azalırken; ortalama gözenek genişliği artmaktadır. Diğer tüm organo-simektitler için de benzer bir durum görülmektedir.

Organo-simektitlerde, yüzey alanlarının ve gözenek hacimlerinin yüklenen yüzey aktif madde miktarı arttıkça kademeli olarak azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum büyük moleküler boyuta sahip yüzey aktif katyonlarının kilin ara yüzeyinde sıkı bir şekilde paketlenmesini işaret etmektedir. Böylece bu istiflenme de azot moleküllerinin geçişini engelleyen daha ciddi gözenek tıkanmasına sebep olmaktadır ve ölçülen yüzey alanlarını düşürmektedir (Faghihian ve Mohammadi, 2012). Öte yandan, tüm organo-simektitlerin yapısında mikro gözenek yüzey alanlarının olmaması, tabakalar arasında ve yüzeyde gömülü bulunan yüzey aktif katyonları tarafından mikro gözenek açıklıklarının (girişlerinin) bloke edilmesi (kapatılması) ile açıklanabilir. Ayrıca, ham simektitin ortalama gözenek genişliği 12,6 nm iken, bu parametre organo-simektitler için 19,1-24,3 nm aralığında değişmektedir. Organo-simektitlerin ortalama gözenek genişliğinin artması, ara tabakada oluşan daha büyük mezo gözenek yapılarını işaret etmektedir.

Tablo 5.6. Ham, Na-S ve HDTMA-S numunelerinin bazı dokusal parametreleri.

Numune	S^{BET} (m ² g ⁻¹)	S^L (m ² g ⁻¹)	S^{MP} (m ² g ⁻¹)	B_{JH}S^{MP} (m ² g ⁻¹)	t_iV^{MP} (cm ³ g ⁻¹)	B_{JH}V^{MP} (cm ³ g ⁻¹)	APW^B ET (nm)
Ham-S	67,7	71,2	6,9	53,0	0,003	0,20	12,6
Na-S	65,3	69,8	1,8	55,1	0,001	0,22	14,0
0,5 KDK	37,2	23,8	----	37,1	----	0,18	19,1
1,0 KDK	32,2	18,7	----	32,0	----	0,17	20,1
1,5 KDK	24,9	15,2	----	21,9	----	0,10	20,9
2,0 KDK	23,8	10,4	----	23,1	----	0,12	22,1
2,5 KDK	20,9	8,8	----	20,6	----	0,11	24,3
3,0 KDK	16,3	7,3	----	16,1	----	0,09	21,7



Şekil 5.13. (a) Ham, (b) Na-S ve (c-h) HDTMA-S; (c) 0,5 KDK, (d) 1,0 KDK, (e) 1,5 KDK, (f) 2,0 KDK, (g) 2,5 KDK, (h) 3,0 KDK, adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri.

6. SONUÇLAR

Ham ve farklı katyon değişim miktarlarında DDTMA ve HDTMA organo-katyonlarının simektit tabakaları arasına sızmasıyla hazırlanan organo-simektitlerin yapısal ve morfolojik özellikleri; X-ışınları toz kırınımı (XRD), seyreltilmiş toplam yansımali Fourier Dönüşümlü infrared spektroskopisi (ATR FT-IR), termik analiz yöntemleri (TG-DTG ve DTA), taramalı elektron mikroskopisi (SEM), elektroforetik mobilite ve yüzey alanı ölçüm teknikleri kullanılarak incelenmiştir.

XRD ve termik analiz verileri ham simektitin başlıca bileşeninin sodyum montmorillonit olduğunu ve az miktarda kil dışı bileşeni olan kristobalit içerdiğini göstermiştir.

0,5 ve 3,0 katyon değişim miktarlarına sahip DDTMA katyonu eklenen organo-simektitlerin temel boşluk (d_{001}) değerleri 13,55 ve 17,00 Å arasında değiştiği tespit edilmiştir. Halbuki aynı katyon değişim miktarlarına sahip HDTMA katyonlarının tabakalar arasına girdirilmesi 15,61-35,50 Å aralığında değişen temel boşluklara sahip yeni piklerin oluşmasını sağlamıştır. Bu durum, tabakalar arasına giren katyonik sürfaktanların cinsi, alkil zincir uzunluğu ve miktarının, sürfaktanların tabakalar arasındaki yönlenmelerini etkilediğini göstermektedir. Yüzey aktif madde miktarı kademeli olarak arttırıldığında kilin temel boşluğunun kademeli olarak arttığı ve buna bağlı olarak organik katyonların düzenlenmelerinin farklı olduğu tespit edilmiştir.

Organo-simektitlerin ATR FT-IR spektrumlarında tabakalar arasına giren DDTMA ve HDTMA katyonlarının yüklenme miktarlarına bağlı metilen gruplarının asimetrik gerilme, simetrik gerilme, makaslama ve sallanma eğilme titreşimlerine ait IR bandlarının şiddetlerinin artış gösterdiği tespit edilmiştir. Buna ilaveten, yüzey aktif katyonlarının yüklenme miktarının ve düzenlenme şeklinin gerilme titreşimlerinin pozisyonlarını etkilediği fakat eğilme titreşimlerinin pozisyonlarını etkilemediği belirlenmiştir.

Termik analiz verileri, organo-katyonlarının kilin tabakalar arasındaki değiştirilebilir katyonlarla (katyonlara koordine sular bulunmaktaydı) tamamıyla yer değiştirmesinden ötürü, katyonlara koordine olmuş suların giderilmesine ait kütle kayıplarının ve pikleri bulunmadığı gözlenmiştir. Bu durum, sürfaktan molekülleriyle muamele edilen simektitin yüzey enerjisinin azalmasına ve kil yüzeyinin hidrofiliklikten hidrofobikliğe

dönüşmesinin göstergesidir. Bunlara ilaveten, termik analiz eğrilerinde organo-simektitlerin sahip olduğu sürfaktan içeriğinin tabakalar arasına giren yüzey aktif maddenin artan miktarı ile paralellik gösterdiği, buna karşın sürfaktan katyonlarının termik bozunma sıcaklıklarının yüklenen yüzey aktif madde miktarı ile azaldığı belirlenmiştir.

Numunelerin SEM görüntüleri, ham simektitin yığın halinde ve pürüzlü kaba parçacıklı olduğunu, halbuki organo-simektitlerin ise daha pamuksu bir görünüşe sahip olduğunu göstermişlerdir.

Numunelerin elektroforetik mobilite ölçümleri, ham ve az miktarlarda sürfaktan yüklenmiş (0,5 KDK ve 1,0 KDK) organo-simektitlerin negatif elektroforetik mobilite değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir. Daha yüksek sürfaktan yüklenme miktarlarında DDTMA-S'ler için yine negatif yük gözlenirken HDTMA-S'ler içinse pozitif elektroforetik mobilite değerleri tespit edilmiştir. Bu da elektroforetik değerlerin araya sızan alkil zincirinin türüne ve miktarına bağlı olduğunu göstermiştir.

Büyük moleküler boyuta sahip yüzey aktif katyonlarının kilin ara yüzeyinde sıkı bir şekilde paketlenmesinden ötürü organo-simektitlerin yüzey alanlarının ve gözenek hacimlerinin yüklenen yüzey aktif madde miktarı arttıkça kademeli olarak azaldığı tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Adamis, Z., Fodorand, J. and Williams, R.B., (2005) "Bentonite, kaolin and selected clay minerals", *World Health Organization*, Geneva, Switzerland, 231, 12.
- Azad, U.P., Prajapati, N. and Ganesan, V., (2015) "Selective determination of isoniazid using bentonite clay modified electrodes", *Bioelectrochemistry*, 120-125.
- Bakker, E. and Pretsch, E., (2001) "Potentiometry at trace levels", *Trends in Analytical Chemistry*, 20, 11-19.
- Baysal, G., Aydin, H., Koytepe, S. and Seckin, T., (2013) "Comparison dielectric and thermal properties of polyurethane/organoclay nanocomposites", *Thermochimica Acta*, 566, 305– 313.
- Bergaya, F., Theng, B.K.G. and Lagaly, G., (2006) "Clays in Industry", *Handbook of Clay Science*, Elsevier, Amsterdam, pp. 625-675.
- Bianchi, A.E., Fernandez M., Patanetti, M., Vina, R., Torriani, I., Torres Sanchez, R.M. and Punte, G., (2013) "ODTMA + and HDTMA + organo-montmorillonites characterization: new insight by WAXS, SAXS and surface charge", *Applied Clay Science*, 83-84, 280-285.
- Bilgic, C., Yazıcı, D.T., Karakehya, N., Cetinkaya, H., Singh, A. and Chehimi, M.M., (2014) "Surface and interface physicochemical aspects of intercalated organo-bentonite", *International Journal of Adhesion Adhesives*, 50, 204–210.
- Buck, R.P. and Lindner, E., (1994) "Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes", *Pure and Applied Chemistry*, 66, 2527-2536.
- Bujdák, J., Iyi, N., Kaneko, Y. and Sasai, R., (2003) "Molecular orientation of methylene blue cations adsorbed on clay surfaces", *Clay Minerals*, 38, 561–572.
- Caglar, B., Afsin, B., Tabak, A. and Eren, E., (2009) "Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement", *Chemical Engineering Journal*, 149, 242-248.
- Caglar, B., Cubuk, O., Afsin, B., Eren, E., Tabak, A. and Cirak, C., (2010) "The spectral, structural and thermal characterizations of dimethyl sulphoxide, pyridine, ethanolamine and N-methyl formamide intercalated kaolinites", *Journal Article*, 65, 1009-1019.
- Caglar, B., (2012) "Structural characterization of kaolinite-nicotinamide intercalation composite", *Journal of Molecular Structure*, 1020, 48-55.
- Caglar, B., Cirak, C., Tabak, A., Afsin, B. and Eren, E., (2013) "Covalent grafting of pyridine-2-methanol into kaolinite layers", *Journal of Molecular Structure*, 1032, 12-22.

- Caglar, B., Topcu, C., Coldur, F., Sarp, G., Caglar, S., Tabak A. and Sahin E., (2016) “Structural, thermal, morphological and surface charge properties of dodecyltrimethylammonium-smectite composites”, *Journal of Molecular Structure*, 1105, 70-79.
- Charradi, K., Gondran C., Amara A.B.H., Prévot V. and Mousty C., (2009) “H₂O₂ determination at iron-rich clay modified electrodes”, *Electrochimica Acta*, 54, 4237–4244.
- Chen, J., Lu, H., Yang, J., Wang, Y., Zheng, X., Zhang, C. and Yuan, G., (2014) “Effect of organoclay on morphology and electrical conductivity of PC/PVDF/CNT blend composites”, *Composites Science and Technology*, 94, 30–38.
- Cubuk, O., Caglar, B., Topcu, C., Coldur, F., Sarp, G., Tabak, A. and Sahin, E., (2015) “Structural characterization of hexadecyltrimethylammonium-smectite composites and their potentiometric electrode applications”, *Applied Surface Science*, 338, 99-112.
- Delbem, M.F., Valera, T.S., Valenzuela-Diaz, Nicole, F.R. and Demarquette, R., (2010) “Modification of a Brazilian smectite clay with different qua-ternary ammonium salts”, *Quimica Nova*, 33, 309-315.
- Delgado, A., González-Caballero, F., Hunter, R., Koopal, L. and Lyklema, J., (2007) “Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 309, 194-224.
- Dias Filho, N.L., Carmo, D.R. and Rosa, A.H., (2006) “Selective Sorption of Mercury(II) from Aqueous Solution with an organically modified clay and its electroanalytical application”, *Separation Science and Technology*, 41, 733–746.
- Faghihian, H. and Mohammadi, M.H., (2012) “A novel catalyst for alkylation of benzene”, *Comptes Rendus Chimie*, 15, 962-968.
- Fan, J., Zhu, H., Li, R. and Chen, N., (2015) “Montmorillonite modified by cationic and nonionic surfactants as high-performance fluid-loss-control additive in oil-based drilling fluids”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 36, 569-576.
- Fatimah, I. and Huda, T., (2013) “Preparation of cetyltrimethylammonium intercalated Indonesian montmorillonite for adsorption of toluene”, *Applied Clay Science*, 74, 115-120.
- Fernandez, L., Borrás, C. and Carrero, H., (2006) “Electrochemical behavior of phenol in alkaline media at hydrotalcite-like clay/anionic surfactants/glassy carbon modified electrode”, *Electrochimica Acta*, 52, 872–884.
- Farmer, V.C. and Russel, J.D., (1964) “The infra-red spectra of layer silicates”, *Spectrochimica Acta*, 20, 1149-1173.
- Gammoudi, S., Frini-Srasra, N. and Srasra, E., (2012) “Nitrate sorption by

- organosmectites”, *Engineering Geology*, 124, 119–129.
- Ganguly, S., Dana, K., Mukhopadhyay, T.K., Parya, T.K. and Ghatak, S., (2011) “Organophilic Nano Clay: A Comprehensive Review”, *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 70 (4), 189-206.
- Gil A., Assis, F.C.C., Albeniz, S. and Korili, S.A., (2011) “Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays”, *Chemical Engineering Journal*, 168, 1032–1040.
- Gregg, S.J. and Sing, K.S.W., (1991) “Adsorption, surface area and porosity”, *Academic Press*.
- Grim, R.E. and Rowlands, R.A., (1942) “Differential thermal analysis of clay minerals and other hydrous materials”, *American Mineralogist*, 27, 746-761.
- Gu, Z., Gao, M., Luo, Z., Lu, L., Ye, Y. and Liu, Y., (2014) “Bis-pyridinium dibromides modified organo-bentonite for the removal of aniline from wastewater: A positive role of π - π polar interaction”, *Applied Surface Science*, 290, 107-115.
- Guegan, R. (2019) “Organoclay applications and limits in the environment”, *Comptes Rendus Chimie*, 132-144.
- Gunster, E., Gungor, N. and Ece, O.I., (2006) “The investigations of influence of BDTDACl and DTABr surfactants on rheologic, electrokinetic and XRD properties of Na-Sactivated bentonite dispersions”, *Materials Letters*, 60, 666-673.
- Haciyakupoglu S. and Orucoglu, E., (2013) “⁷⁵Se radioisotope adsorption using Turkey’s Resadiye modified bentonites”, *Applied Clay Science*, 86, 190-198.
- Harvey, H.C. and Murray, H.H., (1997) “Industrial clays in the 21st century: A perspective of exploration, technology and utilization”, *Applied Clay Science*, 11, 285-310.
- He, H., Frost, R.L., Bostrom, T., Yuan, Y., Duong, L., Yang, D., Xi, Y. and Klopogge, J.T., (2006) “Changes in the morphology of organoclays with HDTMA⁺ surfactant loading”, *Applied Clay Science*, 31, 262–271.
- He, H., Yang, D., Yuan, P., Shen, W. and Frost, R.L., (2006) “A novel organoclay with antibacterial activity prepared from montmorillonite and Chlorhexidini Acetas”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 297, 235–243.
- He, H., Ma, Y., Zhu, J., Yuan, P. and Qing, Y., (2010) “Organoclays prepared from montmorillonites with different cation Exchange capacity and surfactant configuration”, *Applied Clay Science*, 48, 67–72.
- He, H. P., Yuan, P., Wu, D.Q. and Lin, Z.Y., (2004) “The hydroxyl species and acid sites on diatomite surface: a combined IR and Raman study”, *Applied Surface Science*, 227, 30-39.

- Hedley, C.B., Yuan, G. and Theng, B.K.G., (2007) “Thermal analysis of montmorillonites modified with quaternary phosphonium and ammonium surfactants”, *Applied Clay Science*, 35, 180-188.
- Hrachová, J., Madejová, J., Billik, P., Komadel, P. and Fajno, V.Š., (2007) “Dry grinding of Ca and octadecyltrimethylammonium montmorillonite”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 316, 589-595.
- Hu, Z., He, G., Liu, Y., Dong, C., Wu, X. and Zhao, W., (2013) “Effects of surfactant concentration on alkyl chain arrangements in dry and swollen organic montmorillonite”, *Applied Clay Science*, 75-76, 134-140.
- Jeenpadiphat, S. and Tungasmita, D.N., (2013) “Acid-activated pillar bentonite as a novel catalyst for the esterification of high FFA oil”, *Powder Technology*, 237, 634–640.
- Kahr, G. and Madsen, F.T., (2010) “Determination of the cation Exchange capacity and the surface area of bentonite, illite, and kaolinite by methylene blue adsorption”, *Applied Clay Science*, 9 (1995) 327-336.
- Kar, P. and Mishra, M.G., (2013) “Silicotungstic acid nanoparticles dispersed in the micropores of Cr-pillared clay as efficient heterogeneous catalyst for the solvent free synthesis of 1,4-dihydropyridines”, *Chemical Engineering Journal*, 223, 647–656.
- Karaguzel, C., Cetinel, T., Boylu, F., Cinku, K. and Celik, M.S., (2010) “Activation of (Na, Ca)-bentonites with soda and MgO and their utilization as drilling mud”, *Applied Clay Science*, 48, 398-404.
- Karakaya, M.C., Karakaya, N. and Bakır, S., (2011) “Some properties and potential applications of the Na-S and Ca-bentonites”, *Applied Clay Science*, 54, 159- 165.
- Khenifi, A., Zohra, B., Kahina, B., Houari, H. and Zoubir, D., (2009) “Removal of 2,4-DCP from wastewater by CTAB/bentonite using one-step and two-step methods: A comparative study”, *Chemical Engineering Journal*, 146, 345–354.
- Konta, J., (1995) “Clay and man: clay raw materials in the service of man”, *Applied Clay Science*, 10, 275–335.
- Kooli, F., (2013) “ Effect of C16TMA contents on the thermal stability of organo-bentonites In situ X-ray diffraction analysis”, *Thermochimica Acta.*, 551, 7-13.
- Koyuncu H., Yıldız N., Salgın U., Koroglu F. and Calımlı A., (2011) “Adsorption of o-, m- and p-nitrophenols onto organically modified bentonites”, *Journal of Hazardous Materials*, 185, 1332–1339.
- Kurecic, M., Smole, M.S. and Stana-Skleinschek, K., (2013) “Use of polysaccharide based surfactants to stabilize organically modified clay particles aqueous dispersion”, *Carbohydrate Polymers*, 94, 687– 694.

- Lagaly, G. and Permien, T., (1994) “The rheological and colloidal properties of bentonite dispersions in the presence of organic compounds: I. Flow behaviour of sodium-bentonite in water-alcohol”, *Clay Minerals*, 751-760.
- Lagaly, G., (2006) “Colloidal clay science”, *Handbook of Clay Science*, Elsevier, pp, 141–246.
- Lagaly, G., Ogawa, M., Dékány, I., Bergaya F. and Theng B.K.G., (2006) “Clay mineral–organic interactions”, *Handbook of Clay Science*, Elsevier, Amsterdam, pp, 309-377.
- Lewkowitz-Shpuntoff, H.M., Wen, M.C., Singh, A., Brenner, N., Gambino, R., Pernodet, N. Isseroff, R., Rafailovich, M. and Sokolov, J., (2009) “The effect of organo clay and adsorbed FeO₃ nanoparticles on cells cultured on ethylene vinyl acetate substrates and fibers”, *Biomaterials*, 30, 8-18.
- Li, Z., Hong, H., Jiang, W., Zhang, X. and Tie, L., (2008) “Adsorption of Cr (VI) on STAC-modified rectorite”, *Applied Clay Science*, 292-299.
- Liu, R., Frost, R. L., Martens, W.N. and Yuan, Y., (2008) “Synthesis, characterization of mono, di and tri alkyl surfactant intercalated Wyoming montmorillonite for the removal of phenol from aqueous systems”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 287-294.
- Liu, R., Frost, R.L. and Martens, W.N., (2009) “Near infrared and mid infrared investigations of adsorbed phenol on HDTMAB organoclays”, *Materials Chemistry Physics*, 113, 707–713.
- Liu, B., Wang, X., Yang, B. and Sun, R., (2011) “Rapid modification of montmorillonite with novel cationic Gemini surfactants and its adsorption for methyl orange”, *Materials Chemistry Physics*, 130, 1220-1226.
- Mahajan, R.K., Kaur, I., Sharma, V. and Kumar, M., (2002) “Sensor for Silver(I) Ion Based on Schiff-base-p-tertbutylcalix[4]arene”, *Sensors*, 2, 417-423.
- Majdan, M., Sabah, E., Bujacka, M., Pikus, S. and Płaska, A.G., (2009) “Spectral and equilibrium properties of phenol–HDTMA- and phenol–BDMHDA bentonite as a response to the molecular arrangements of surfactant cations”, *Journal of Molecular Structure*, 938, 29-34.
- Massinga P.H., Focke, W.W., Vaal, P.L. and Atanasova, M., (2010) “Alkyl ammonium intercalation of Mozambican bentonite”, *Applied Clay Science*, 49, 142–148.
- McFarlane, A., Bremmell, K. and Addai-Mensah, J., (2006) “Improved dewatering behavior of clay minerals dispersions via interfacial chemistry and particle interactions optimization”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 293, 116-127.
- McLauchlin, A., Bao X. and Zhao, F., (2011) “Organoclay polybutylene terephthalate nanocomposites using dual surfactant modified montmorillonite prepared by the

- masterbatch method”, *Applied Clay Science*, 53, 749–753.
- Meier, L.P., Nueesch, R. and Madsen, F.T., (2001) “Organic pillared clays”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 238, 24–32.
- Mousty, C., (2004) “Sensors and biosensors based on clay-modified electrodes-new trends”, *Applied Clay Science*, 27, 159-177.
- Murray, H.H., (2000) “Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview”, *Applied Clay Science*, 17, 207-221.
- Nagendrappa, G., (2011) “Organic synthesis using clay and clay-supported catalysts”, *Applied Clay Science*, 53, 106–138.
- Naveau, E., Calberg, C., Detrembleur, C., Jérôme, C. and Alexandre, M., (2011) “Organomodification of montmorillonite in supercritical carbon dioxide”, *Applied Clay Science*, 51, 467–472.
- Nezamzadeh-Ejhieh, A. and Badri, A., (2011) “Surfactant modified ZSM-5 zeolite as an active component of membrane electrode towards thiocyanate”, *Desalination*, 281, 248–256.
- Nezamzadeh-Ejhieh, A. and Esmaeilian, A., (2012) “Application of surfactant modified zeolite carbon paste electrode (SMZ-CPE) towards potentiometric determination of sulfate”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 147, 302–309.
- Noyan, H., Onal, M. and Sarıkaya, Y., (2007) “The effect of sulphuric acid activation on the crystallinity, surface area, porosity, surface acidity, and bleaching power of a bentonite”, *Food Chemistry*, 105, 156-163.
- Onal M., (2007) “Swelling and cation exchange capacity relationship for the samples obtained from a bentonite by acid activations and heat treatments”, *Applied Clay Science*, 37, 74-80.
- Onal, M. and Sarıkaya, Y., (2008) “Thermal analysis of some organoclays”, *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*, 91, 261-265.
- Ouellet-Plamondon, C.M., Stasiak, J. and Al-Tabbaa, A., (2014) “The effect of cationic, non-ionic and amphiphilic surfactants on the intercalation of bentonite”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 444, 330–337.
- Ozcan, A.S. and Gok, O., (2012) “Structural characterization of dodecyltrimethylammonium (DTMA) bromide modified sepiolite and its adsorption isotherm studies”, *Journal of Molecular Structure*, 1007, 36-44.
- Paiva, L.B., Morales, A.R. and Valenzuela Díaz, F.R., (2008) “Organo-montmorillonite: properties, preparation and applications”, *Applied Clay Science*, 42, 8–24.
- Park, Y., Ayoko, G.A., Kurdi, R., Horvath, E., Kristof, J. and Frost, R.L., (2013) “Adsorption of phenolic compounds by organoclays: Implications for the removal

- of organic pollutants from aqueous media”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 406, 196–208.
- Patel, H.A., Somani, R.S., Bajaj, H.C. and Jasra, R.V., (2006) “Nanoclays for polymer nanocomposites, paints, inks, greases and cosmetics formulations, drug delivery vehicle and wastewater treatment”, *Bulletin of Materials Science*, 29, 133–145.
- Richardson, J., Drake, A., Lazo-Miller, C., Hand, J., Morgan, T. and Lagadic, I., (2011) “Lead detection in environmental water sample using an organoclay film-based attenuated total reflectance sensor”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 158, 271–277.
- Rodrigues, S.C.G., Queiroz, M.B., Pereira, K.R.O., Valenzuela-Diaz, F.R. and Rodrigues, M.G.F., (2010) “Comparative study of organophilic clays to be used in the gas & petrol industry”, *Materials Science Forum*, 660, 1037–1042.
- Russel, J.D. and Farmer, V.C., (1964) “Infra-red spectroscopic study of dehydration of montmorillonite and saponite”, *Clay Minerals Bulletin*, 5, 443-464.
- Sakizci, M., Alver, B.E., Alver, O., and Yorukogullari, E., (2010) “Spectroscopic and thermal studies of bentonites from Ünye, Turkey”, *Journal of Molecular Structure*, 969, 187-191.
- Salleres, S., LópezArbeloa, F., Martínez, V., Arbeloa, T. and LópezArbeloa, I., (2008) “Adsorption of fluorescent R6G dye into organophilic C12TMA laponite films”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 321, 212-219.
- Sallez, Y., Bianco, P. and Lojou, E., (2000) “Electrochemical behavior of *c*-type cytochromes at clay-modified carbon electrodes: a model for the interaction between proteins and soils”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 493, 37–49.
- Sekrane, F., Bouberka, Z., Benabbou, A.K., Rabiller-Baudry, M. and Derriche Z., (2011) “Adsorption of toluene on bentonites modified by dodecyltrimethylammoniumbromide”, *Chemical Engineering Communications*, 198, 1093-1110.
- Silva, I.A., Sousa, F.K.A., Menezes, R.R., Neves, G.A., Santana, L.N.L. and Ferreira, H.C., (2014) “Modification of bentonites with nonionic surfactants for use in organic-based drilling fluids”, *Applied Clay Science*, 95, 371–377.
- Song, C. and Villemure, G., (2007) “Effect of decreasing film thickness on the electrochemical responses of cations adsorbed in clay-modified electrodes”, *Electrochimica Acta*, 52, 6509–6516.
- Sun, H., Zhang, J., Li, L., Xu, J. and Sun, D., (2013) “Surface modification of natural Na-montmorillonite in alkane solvents using a quaternary ammonium surfactant”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 426, 26-32.
- Sun, Z., Park, Y., Zheng, S., Ayoko, G.A. and Frost, R. L., (2013) “XRD, TEM, and

- thermal analysis of Arizona Ca-montmorillonites modified with didodecyldimethylammonium bromide”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 408, 75–81.
- Sun, Z., Park, Y., Zheng, S., Ayoko, G.A. and Frost R.L., (2013) “Thermal stability and hot-stage Raman spectroscopic study of Ca-montmorillonite modified with different surfactants a comparative study”, *Thermochimica Acta*, 569,151-160.
- Tabak, A., Afsin, B., Caglar, B. and Koksai, E., (2007) “Characterization and pillaring of a Turkish bentonite (Resadiye)”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 313, 5-11.
- Tcheumi, H.L., Tonle, I.K.,Ngameni, E. and Walcarius, A., (2010) “Electrochemical analysis of methylparathion pesticide by a gemini surfactant-intercalated clay-modified electrode”, *Talanta*, 81, 972–979.
- Tonle, I.K., Ngameni, E. and Walcarius, A., (2005) “Preconcentration and voltammetric analysis of mercury(II) at a carbon paste electrode modified with natural smectite-type clays grafted with organic chelating groups”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, B 110, 195–203.
- Torn, L.H., Keizer, A., Koopal, L.K. and Lyklema, J., (2003) “Mixed adsorption of poly(vinylpyrrolidone) and sodium dodecylbenzenesulfonate on kaolinite”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 260, 1–8.
- Umezawa, Y., Bühlmann, P., Umezawa, K., Tohda, K. and Amemiya S., (2000) “Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes part I inorganic cations”, *Pure and Applied Chemistry*, 72, 1851-2082.
- Van Ossand, C.J. and Giese, R.F., (2003) “surface modification of clays and related materials”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 24, 363-376.
- Viota, J.L., Lopez-Viota, M., Saake, B., Stana-Skleinschek, K. and Delgado, A.V., (2010) “Organoclay particles as reinforcing agents in polysaccharide films”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 347, 74–78.
- Wang, S., Hu, Y., Zong, R. and Tang, Y., (2004) ” Preparation and characterization of flame retardant ABS/montmorillonite nanocomposites”, *Applied Clay Science*, 25, 49–55.
- Wang J., Calhoun M. and Severtson S., (2008) “Dynamic rheological study of paraffin wax and its organoclay nanocomposites”, *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 2564–2570.
- Wang, K., Chen, Y. and Zhang, Y., (2008) “Effects of organoclay platelets on morphology and mechanical properties in PTT/EPDM-g-MA/organoclay ternary nanocomposites”, *Polymer*, 49, 3301–3309.
- Xi, Y., Zhou, Q., Frost, R.L. and He, H., (2007) “Thermal stability of

- octadecyltrimethylammonium bromide modified montmorillonite organoclay”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 347-353.
- Xu, J., Li, W., Yin, Q., Zhong, H., Zhu, Y. and Jin, L., (2007) “Direct electron transfer and bioelectrocatalysis of hemoglobin on nano-structural attapulgite clay-modified glassy carbon electrode”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 315, 170–176.
- Xue, W., He, H., Zhu, J. and Yuan, P., (2007) “FTIR investigation of CTAB–Al–montmorillonite complexes”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 67, 1030–1036.
- Yapar, S., Torres Sanchez, R.M., Emreol, M., Weidler, P. and Emmerich, K., (2009) “Microwave irradiation used for all steps of pre-pillaring Al–montmorillonite”, *Clay Minerals*, 44(2), 267-278.
- Yariv, S. and Lapides, I., (2005), “The use of thermo-XRD-analysis in the study of organo-smectite complexes”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 80, 11-26.
- Yener, N., Bicer, C., Onal, M. and Sarıkaya, Y., (2012) “Simultaneous determination of cation exchange capacity and surface area of acid activated bentonite powders by methylene blue sorption”, *Applied Surface Science*, 258, 2534– 2539.
- Zadaka, D., Radian, A. and Mishael, Y.G., (2010) “Applying zeta potential measurements to characterize the adsorption on montmorillonite of organic cations as monomers, micelles, or polymers”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 352, 171-177.
- Zaghouane-Boudiaf, H., Boutahala, M., Sahnoun, S., Tiar, C. and Gomri, F., (2014) “Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing the 2,4,5-trichlorophenol”, *Applied Clay Science*, 90, 81-87.
- Zawrah, M.F., Khattab, R.M., Saad, E.M. and Gado, R.A., (2014) “Effect of surfactant types and their concentration on the structural characteristics of nanoclay”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 122, 616–623.
- Zheng, S., Sun, Z., Park, Y., Ayoko, G.A. and Frost, R.L., (2013) “Removal of bisphenol A from wastewater by Ca-montmorillonite modified with selected surfactants”, *Chemical Engineering Journal*, 234, 416–422.
- Zhou, Q., Frost, F.L., He, H. and Xi, Y., (2007) “Changes in the surfaces of adsorbed *para*-nitrophenol on HDTMA organoclay—The XRD and TG study”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 307, 50-55.
- Zhou, Y., Jin, X.Y., Lin, H. and Chen, Z.L., (2011) “Synthesis, characterization and potential application of organobentonite in removing 2,4-DCP from industrial wastewater”, *Chemical Engineering Journal*, 166, 176–183.
- Zhu, J., Qing, Y., Wang, T., Zhu, R., Wei, J., Tao, Q., Yuan, P. and He, H., (2011) “Preparation and characterization of zwitterionic surfactant-modified

montmorillonites”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 360, 386–392.

Zhu, J., Zhou, Q., Shen, W., Zhu, R., He, H., Zhou, J. and Yuan, P., (2005) “Structure and dynamic properties of water saturated CTMA-montmorillonite: molecular dynamics simulations”, *Applied Clay Science*, 97-98, 62-71.

Zu, R., Wang T., Zhu J., Ge G., Yuan P. and He, H., (2010) “Structural and sorptive characteristics of the cetyltrimethylammonium and polyacrylamide modified bentonite”, *Chemical Engineering Journal*, 160, 220-225.

Zunic, M.J., Milutinovic-Nikolic, A.D., Stankovic, D.M., Manojlovic, D.D., Jovic-Jovicic, N.P., Bankovic, P.T., Mojovic, Z.D. and Jovanovic, D.M., (2014) “Electrooxidation of p-nitrophenol using a composite organo-smectiteclay glassy carbon electrode”, *Applied Surface Science*, 313, 440–448.



EKLER

Ek-1. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar

O. Cubuk, B. Caglar, C. Topcu, F. Coldur, G. Sarp, A. Tabak, E. Sahin “Structural characterization of hexadecyltrimethylammonium-smectite composites and their potentiometric electrode applications” Applied Surface Science, 338, 99-112 pp., 2015. [DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.02.110](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.110)

Bulent Caglar, Cihan Topcu, Fatih Coldur, Gokhan Sarp, Sema Caglar, Ahmet Tabak, Erdal Sahin “Structural, thermal, morphological and surface charge properties of dodecyltrimethylammonium-smectite composites” Journal of Molecular Structure, 1105, 70-79 pp., 2016. [DOI: 10.1016/j.molstruc.2015.10.017](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.10.017)

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Adana'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Adana'da tamamladı. Erzurum Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 1999 yılında Kimyager unvanı ile mezun oldu. 2002-2015 yılları arasında Özel Eğitim Kurumlarında Kimya Öğretmenliğini başarılı bir şekilde yaptı. 2015 yılında Milli Eğitim Bakanlığına bağlı Erzincan-İliç ilçesindeki liseye Kimya Öğretmeni olarak atandı. Bir sene sonra da Erzincan merkezdeki bir Anadolu Lisesine tayin oldu. Halen aynı okulda öğretmenlik görevini sürdürmektedir. Evli ve iki çocuk babasıdır.

