

**ERZİNCAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ÇEŞİTLİ GELİŞTİRİLMİŞ BENTONİT YÜZEYLERİNE  
RHODAMİNE B BOYAR MADDESİ ADSORPSİYONUNUN  
İNCELENMESİ**

**Ebru ÇETİN**

**Danışman: Yrd. Doç. Dr. Bülent ÇAĞLAR**

**KİMYA  
ANABİLİM DALI**

**ERZİNCAN**

**2012**

**Her Hakkı Saklıdır**

Yrd. Doç. Dr. Bülent ÇAĞLAR danışmanlığında, Ebru ÇETİN tarafından hazırlanan bu çalışma 15/10/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Yrd. Doç. Dr. Osman ÇUBUK

imza:

Üye : Yrd. Doç. Dr. Bülent ÇAĞLAR

imza:

Üye : Yrd. Doç. Dr. Çağrı ÇIRAK

imza:

Yukarıdaki sonucu onaylarım



Doç. Dr. Recep POLAT

Enstitü Müdürü

**ÖZET**

Yüksek Lisans Tezi

**ÇEŞİTLİ GELİŞTİRİLMİŞ BENTONİT YÜZEYLERİNE RHODAMİNE B  
BOYAR MADDESİ ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ****Ebru ÇETİN**Erzincan Üniversitesi  
Fen Edebiyat Fakültesi  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Bülent ÇAĞLAR

Bu çalışmada öncelikle ham ve katyon değişimleriyle hazırlanan modifiye Ünye bentonitlerin yapısal ve termik özellikleri elementel analiz, X-ışınları toz kırınımı, Fourier transform infrared ve termik analiz teknikleri kullanılarak detaylı olarak aydınlatıldı. Ham bentonitin spektroskopik ve termik verilerinden montmorillonitin ana bileşen olduğu ve kıldışı minerallerinin az miktarda bulunduğu tespit edildi. Ham ve katyon değiştirilmiş bentonitlerin üzerine sulu çözeltilerden rhodamine B adsorpsiyonunun davranışı temas süresi, pH, başlangıç boya konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametreler kullanılarak araştırıldı. Adsorpsiyon dengesinin 200 dak içerisinde kurulduğu ve maksimum adsorpsiyonun pH=2’de olduğu belirlendi. Deneysel veriler hem Freundlich hem de Langmuir adsorpsiyon izotermine uygulandı ve Langmuir izotermi ile iyi bir uyum içerisinde olduğu tespit edildi. Kinetik veriler yalancı-birinci-dereceden ve yalancı-ikinci-dereceden kinetik hız modelleri kullanılarak tanımlandı ve kinetik verilerin yalancı-ikinci-dereceden kinetik hız eşitliğini izlediği belirlendi. 25-45 °C sıcaklık aralığındaki çalışmalarda, bentonit numuneleri üzerine rhodamine B boyar maddesi adsorpsiyonunun negatif Gibbs adsorpsiyon enerjilerine ve pozitif adsorpsiyon entalpisine sahip olması adsorpsiyon işleminin istemli ve endotermik olduğunun bir göstergesidir. Bütün bulgular sulu çözeltilerden boyar maddelerin gideriminde bentonitlerin iyi bir adsorban olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur.

**2012, 72 sayfa****Anahtar Kelimeler:** Bentonit, Rhodamine B, Adsorpsiyon izotermi, Kinetik veriler, Boya adsorpsiyonu

**ABSTRACT**

Master Thesis

**AN INVESTIGATION OF THE ADSORPTION OF RHODAMINE B  
DYESTUFF ONTO VARIOUS MODIFIED BENTONITES****Ebru ÇETİN**Erzincan University  
Faculty of Sciences and Arts  
Department of Chemistry

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Bülent ÇAĞLAR

The structural and thermal properties of raw and modified Unye bentonites prepared by cation exchanges have previously been investigated in detail using elemental analysis, X-ray powder diffraction, Fourier transform infrared and thermal analysis. The spectroscopic and thermal data of raw bentonite proved that the main component of sample is montmorillonite and the external clay components exist in less amount. The adsorption behaviour of rhodamine B from aqueous solution onto raw and cation exchanged bentonites was investigated as a function of parameters such as contact time, pH, initial dye concentration and temperature. The equilibrium time was found to be 200 min and maximum adsorption capacity of rhodamine B was observed at pH=2. The Freundlich and Langmuir isotherm models were applied and the Langmuir model was found to best fit the equilibrium isotherm data. The pseudo-first-order model and pseudo-second-order kinetic models were used to describe the kinetic data and kinetic data followed pseudo-second-order kinetic model. The negative Gibbs adsorption energies and positive adsorption enthalpy changes in the temperature range 25-45 °C pointed out that the adsorption of rhodamine B onto bentonite samples is feasible and endothermic. The results indicate that bentonites can be used as effective adsorbent for the removal of dyes from aqueous solutions.

**2012, 72 pages****Keywords:** Bentonite, Rhodamine B, Adsorption isotherms, Kinetic data, Dye adsorption

**TEŞEKKÜR**

Tez çalışmalarında bilgi ve tecrübeleriyle her türlü yardımını esirgemeyen değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Bülent ÇAĞLAR'a en içten dileklerle teşekkür ederim. Deneysel ve yazım aşamalarında yardımlarıyla destek olan Sayın Doç. Dr. Ahmet TABAK'a, Sayın Doç. Dr. Erdal EREN'e, Sayın Doç. Dr. Çetin DOĞAR'a Sayın Yrd. Doç. Dr. Osman ÇUBUK'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÇATIR'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Çağrı ÇIRAK'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Burcu M. AYDIN'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Sema ÇAĞLAR'a, Sayın Araş. Gör. Cihan TOPÇU ve Araş. Gör. Ekrem ADIGÜZEL'e minnettarım. Tez hazırlama süresince her türlü desteğiyle yanımda olan eşim Ahmet ÇETİN ve aileme teşekkürlerimi sunarım.

Ebru ÇETİN

Ekim, 2012

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
İÇİNDEKİLER .....	iv
KISALTMALAR LİSTESİ .....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vii
TABLolar LİSTESİ .....	ix
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ÖZETLERİ .....</b>	<b>25</b>
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM .....</b>	<b>28</b>
3.1. Materyal .....	28
3.1.1 Kullanılan killer ve kimyasal maddeler .....	28
3.1.2. Kullanılan cihazlar .....	28
3.2. Yöntem .....	29
3.2.1. Ca-bentonitlerin hazırlanması .....	29
3.2.2. Katyon değiştirilmiş bentonitlerin hazırlanması .....	29
3.2.3. Ham ve katyon değiştirilmiş bentonit yüzeylerine RhB adsorpsiyonunun incelenmesi .....	29
3.2.4. Boyar madde kinetiği .....	30
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>31</b>
4.1. Ham Bentonitin Kimyasal Analiz Sonuçları .....	31
4.2. Ham ve Katyon değiştirilmiş Bentonitlerin X-ışını Verilerinin Değerlendirilmesi .....	31
4.3. Ham ve Katyon değiştirilmiş Bentonitlerin IR Verilerinin Değerlendirilmesi .....	35

4.4. Ham ve Katyondeğiştirilmiş Bentonitlerin Termik Analiz Verilerinin Değerlendirilmesi.....	38
4.5. RhB Tutunmuş Ham ve Katyon Değiştirilmiş Bentonitlerin IR Verilerinin Değerlendirilmesi.....	40
4.6. Ham ve Katyon Değiştirilmiş Bentonit Yüzeylerine RhB Tutunmasının İncelenmesi.....	42
4.6.1. Bentonit yüzeylerine RhB tutunmasına pH'nın etkisi .....	42
4.6.2. Bentonit yüzeylerine RhB tutunmasına temas süresinin etkisi ....	44
4.6.3. Bentonit yüzeylerine RhB tutunmasına başlangıç boyar madde derişimin ve sıcaklığın etkisi.....	44
4.6.4. Bentonit yüzeylerine RhB tutunmasına ait adsorpsiyon denge izotermeleri .....	49
4.6.5. Bentonit yüzeylerine RhB tutunmasına ait termodinamik veriler	58
4.6.6. Bentonit yüzeylerine RhB tutunmasına ait tutunma kinetikleri ...	60
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>65</b>
5.1. Sonuçlar .....	65
5.2. Öneriler .....	66
<b>6. KAYNAKLAR .....</b>	<b>68</b>
<b>7. ÖZGEÇMİş .....</b>	<b>72</b>

**Kısaltmalar**

RhB	Rhodamine B
XRD	X-ışınları Toz Kırınımı
FTIR	Fourier transform Infrared
TG	Termogravimetri
DTG	Türevsel Termogravimetri
DTA	Diferansiyel Termik Analiz



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. İç ve yüzey moleküllerinin temsili gösterimi .....	1
Şekil 1.2. Bir katı yüzeyindeki muhtemel yüzey kusurları .....	2
Şekil 1.3. Katı yüzeyinde tabakalı adsorpsiyon .....	3
Şekil 1.4. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonların potansiyel enerjileri.....	4
Şekil 1.5. Başlıca adsorpsiyon izoterm türlerinin gösterimi .....	5
Şekil 1.6. Tetrahedral tabaka kesiti.....	9
Şekil 1.7. Tetrahedral tabakanın üstten görünümü .....	10
Şekil 1.8. Oktahedral tabaka kesiti .....	10
Şekil 1.9. TO-Tipi tabaka silikat yapısı. ....	11
Şekil 1.10. TOT-Tipi tabaka silikat yapısı. ....	12
Şekil 1.11. Sepiolit mineralinin yapısı.....	13
Şekil 1.12. Bazı kil minerallerinin X-ışınları kırınım spektrumları a) kaolin, b) montmorilonit, c) hektorit, d) mika-montmorilonit, e) paligorsikit .....	19
Şekil 1.13. Bazı kil minerallerinin IR spektrumları; a) kaolin, b) montmorilonit, c) hektorit, d) mika-montmorilonit, e) paligorsikit.....	21
Şekil 4.1. (a) Saf, (b) H <sup>+</sup> -, (c) Cu <sup>2+</sup> - ve (d) Al <sup>3+</sup> -bentonitlerin X-ışını toz kırınım desenleri .....	34
Şekil 4.2. (a) Saf, (b) H <sup>+</sup> -, (c) Cu <sup>2+</sup> - ve (d) Al <sup>3+</sup> -bentonitlerin IR spektrumları.....	37
Şekil 4.3. RhB tutunmuş (a) Saf, (b) H <sup>+</sup> -, (c) Cu <sup>2+</sup> - ve (d) Al <sup>3+</sup> -bentonitlerin IR spektrumları.....	41
Şekil 4.4. RhB'nin (a) saf, (b) H <sup>+</sup> -, (c) Cu <sup>2+</sup> - ve (d) Al <sup>3+</sup> -bentonitlere 25 °C'deki adsorpsiyon miktarının pH' ile değişim grafiği .....	43
Şekil 4.5. RhB'nin (a) saf, (b) H <sup>+</sup> -, (c) Cu <sup>2+</sup> - ve (d) Al <sup>3+</sup> -bentonitlere 25 °C'deki zamana göre adsorpsiyon miktarları .....	45
Şekil 4.6. (a) Saf, (b) H <sup>+</sup> -, (c) Cu <sup>2+</sup> - ve (d) Al <sup>3+</sup> -bentonitlere RhB'nin tutunmasına ait 25 °C'deki adsorpsiyon izotermi .....	46
Şekil 4.7. (a) Saf, (b) H <sup>+</sup> -, (c) Cu <sup>2+</sup> - ve (d) Al <sup>3+</sup> -bentonitlere RhB'nin tutunmasına ait 35 °C'deki adsorpsiyon izotermi .....	47
Şekil 4.8. (a) Saf, (b) H <sup>+</sup> -, (c) Cu <sup>2+</sup> - ve (d) Al <sup>3+</sup> -bentonitlere RhB'nin tutunmasına ait 45 °C'deki adsorpsiyon izotermi .....	48
Şekil 4.9. (a) Saf, (b) H <sup>+</sup> -, (c) Cu <sup>2+</sup> - ve (d) Al <sup>3+</sup> -bentonitlere RhB'nin tutunmasına ait 25 °C'deki Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	50

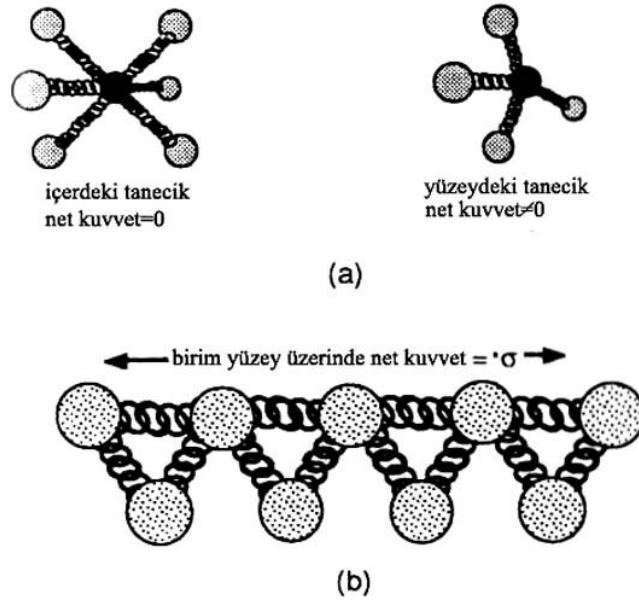
Şekil 4.10. (a) Saf, (b) $H^+$ -, (c) $Cu^{2+}$ - ve (d) $Al^{3+}$ -bentonitlere RhB'nin tutunmasına ait 25 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izotermi	51
Şekil 4.11. (a) Saf, (b) $H^+$ -, (c) $Cu^{2+}$ - ve (d) $Al^{3+}$ -bentonitlere RhB'nin tutunmasına ait 35 °C'deki Freundlich adsorpsiyon izotermi	53
Şekil 4.12. (a) Saf, (b) $H^+$ -, (c) $Cu^{2+}$ - ve (d) $Al^{3+}$ -bentonitlere RhB'nin tutunmasına ait 35 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izotermi	54
Şekil 4.13. (a) Saf, (b) $H^+$ -, (c) $Cu^{2+}$ - ve (d) $Al^{3+}$ -bentonitlere RhB'nin tutunmasına ait 45 °C'deki Freundlich adsorpsiyon izotermi	56
Şekil 4.14. (a) Saf, (b) $H^+$ -, (c) $Cu^{2+}$ - ve (d) $Al^{3+}$ -bentonitlere RhB'nin tutunmasına ait 45 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izotermi	57
Şekil 4.15. Termodinamik hesaplamalar için $\ln b-1/T$ eğrileri ((a) Saf, (b) $H^+$ -, (c) $Cu^{2+}$ - ve (d) $Al^{3+}$ -bentonit)	59
Şekil 4.16. (a) Saf, (b) $H^+$ -, (c) $Cu^{2+}$ - ve (d) $Al^{3+}$ -bentonitlere RhB adsorpsiyonu için 25 °C'deki yalancı birinci dereceden kinetik eğrileri	63
Şekil 4.16. (a) Saf, (b) $H^+$ -, (c) $Cu^{2+}$ - ve (d) $Al^{3+}$ -bentonitlere RhB adsorpsiyonu için 25 °C'deki yalancı ikinci dereceden kinetik eğrileri	64

## TABLOLAR LİSTESİ

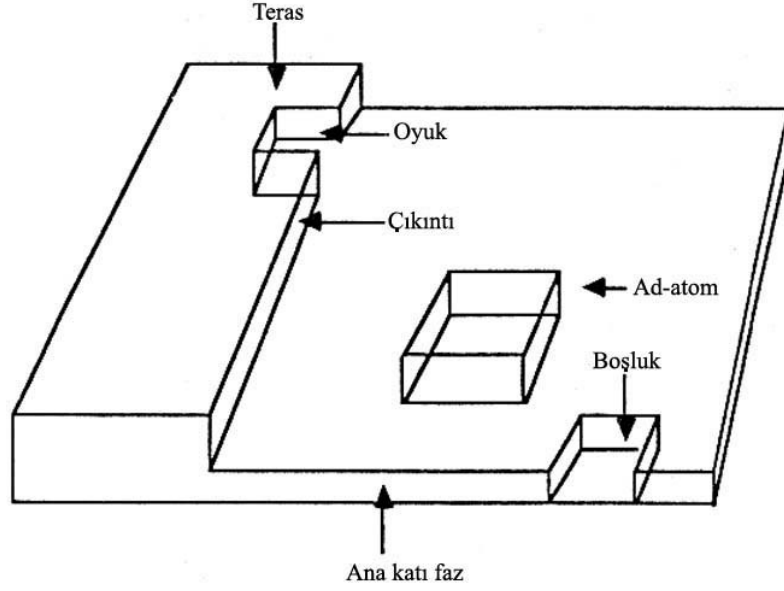
Tablo 1.1. Kil minerallerinin sınıflandırılması.....	14
Tablo 1.2. Çeşitli kil minerallerinde katyonların yapısal yerleri.....	15
Tablo 1.3. Kaolinin başlıca kullanım alanları .....	16
Tablo 1.4. Smektitlerin başlıca kullanım alanları.....	16
Tablo 1.5. Sepiolit ve paligorskitin başlıca kullanım alanları.....	16
Tablo 1.6. Bazı minerallerin x-ışınları toz kırınım pik değerleri .....	18
Tablo 1.7. Montmorilonit mineralinin IR ve ATR titreşimleri .....	22
Tablo 1.8. Başlıca kil minerallerinin DTA endotermik ve ekzotermik pik sıcaklıkları ve piklere sebep olan reaksiyonlar.....	24
Tablo 4.1. Ham Ünye bentonitinin kimyasal analiz verileri .....	31
Tablo 4.2. Ham bentonitin X-ışını toz kırınım verileri.....	31
Tablo 4.3. Katyon değiştirilmiş bentonit minerallerinin x-ışını verileri.....	33
Tablo 4.4. Ham bentonitin IR titreşim pikleri.....	36
Tablo 4.5. Ham Ünye bentonitin termik analiz verileri.....	38
Tablo 4.6. Katyon değiştirilmiş bentonitlerin termik analiz verileri .....	40
Tablo 4.7. RhB'nin saf, H <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> - ve Al <sup>3+</sup> -bentonitlere 25 °C'deki adsorpsiyon miktarı .....	43
Tablo 4.8. Saf, H <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> - ve Al <sup>3+</sup> -bentonitlere RhB'nin tutunmasına ait 25 °C'deki Freundlich ve Langmuir verileri.....	52
Tablo 4.9. Saf, H <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> - ve Al <sup>3+</sup> -bentonitlere RhB'nin tutunmasına ait 35 °C'deki Freundlich ve Langmuir verileri.....	55
Tablo 4.10. Saf, H <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> - ve Al <sup>3+</sup> -bentonitlere RhB'nin tutunmasına ait 45 °C'deki Freundlich ve Langmuir verileri.....	58
Tablo 4.11. Saf, H <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> - ve Al <sup>3+</sup> -bentonitlere RhB'nin tutunmasına ait 25, 35 ve 45 °C'deki termodinamik veriler.....	60
Tablo 4.5. Saf, H <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> - ve Al <sup>3+</sup> -bentonitlere RhB'nin tutunmasına ait yalancı I. dereceden ve yalancı II. dereceden kinetik verileri .....	62

## 1. GİRİŞ

Bir katı veya sıvı içerisinde bulunan herhangi bir moleküle bu moleküle kuşatan özdeş moleküller tarafından uygulanan kuvvetlerin bileşkesi sıfırdır. Halbuki yüzeyde bulunan bir moleküle etrafındaki moleküller tarafından uygulanan kuvvetlerin bileşkesinin sıfır olmaması bir kuvvet dengesizliği oluşturacaktır. Katı veya sıvı yüzeylerinde meydana gelen bu dengelenmemiş kuvvetler yüzeylere birtakım moleküllerin adsorplanması ile denkleştirilir (Şekil 1.1.). Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyine tutunmasına “adsorpsiyon”, molekülleri tutan yüzeye “adsorplanan” ve yüzeyde tutunan moleküllere ise “adsorplanan” adı verilir. Genel olarak homojen kabul edilen ideal bir katı yüzeyi gerçekte birtakım yüzey kusurlarının bulunduğu heterojen bir ortamdır (Şekil 1.1.). Değişik bölgelerde adsorplanacak çeşitli türlerin etkileşimlerine bağlı olarak izlenecek fiziksel ve kimyasal yolları ve bunlarla ilişkili yüzey reaksiyonlarının açığa çıkardıkları enerji değişimleri farklıdır (Tabak, 2003).



**Şekil 1.1.** İç ve yüzey moleküllerinin temsili gösterimi (Grimshaw, 1971; Tabak, 2003)

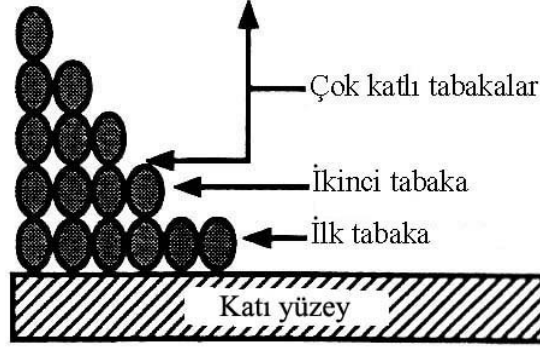


**Şekil 1.2.** Bir katı yüzeyindeki muhtemel yüzey kusurları (Grimshaw, 1971; Tabak, 2003)

Adsorpsiyon olayındaki başlıca kuvvetler van der Waals çekim kuvvetleri, iyonik ve kovalent kuvvetlerdir. Zayıf van der Waals etkileşimleri fiziksel adsorpsiyondan sorumlu iken, kuvvetli etkileşimler ise kimyasal adsorpsiyona yol açar. Sabit sıcaklık ve basınç altında istemli olan adsorpsiyon olayı sırasında serbest entalpi değişimi ( $\Delta G$ ) genellikle eksidir. Gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldikleri için tutunma sırasında entropi düşer. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi olması  $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$  eşitliği uyarınca  $\Delta H$  adsorpsiyon entalpisinin de azaldığını yani adsorpsiyon olayının genellikle ısı-veren olduğunu gösterir. Fiziksel adsorpsiyonların tümü ve kimyasal adsorpsiyonların büyük bir kısmı ısı-veren oldukları halde hidrojen gazının cam üzerine tutunması ve benzeri bazı kimyasal tutunmalar ise ısı-alan türündendir. Adsorpsiyon ısıyı yüzeydeki aktif merkezler ile tutunan maddenin kimyasal ya da fiziksel etkileşimleri sonucunda oluşur. Belirli bir katı üzerinde gazların adsorpsiyon ısıları farklı yollarla ölçülebilir ki bu büyüklük tersinir sistemlerde Clausius-Clapeyron eşitliği ile verilebilir.

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right) = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT^2} \quad (1.1.)$$

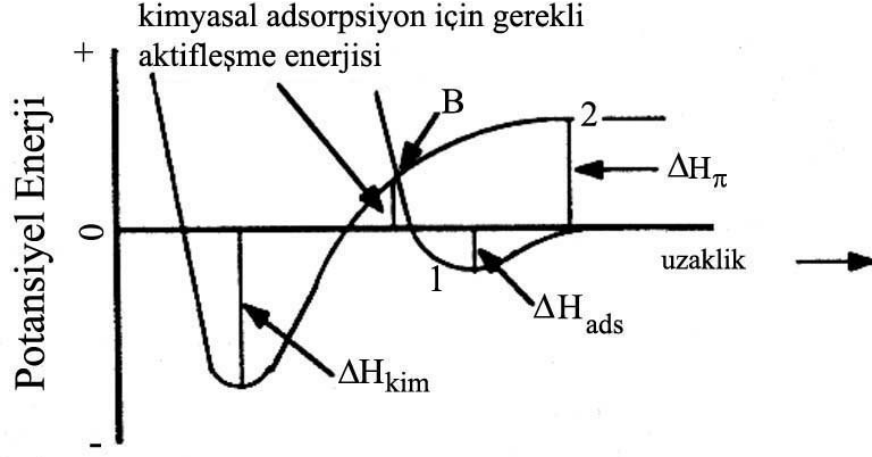
Fiziksel adsorpsiyonun  $\Delta H_{ads}$  değeri buharın yoğunlaşma ısısı ile aynı büyüklüktedir, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal bağ enerjisine yakın bir enerji açığa çıkmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle aktifleşme enerjisizdir yani difüzyon kontrollüdür ve esasen buhar moleküllerinin yüzeye ulaşma hızı ile orantılıdır. Bu olay tersinirdir ve dengeye hızla erişilir. Fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma kuvvetleriyle ilişkili olarak birkaç molekül kalınlığında tabakalar üst üste adsorlanabilecektir (Şekil 1.3.).



Şekil 1.3. Kati yüzeyinde tabakalı adsorsiyon (Grimshaw, 1971; Tabak, 2003)

Adsorplanan molekülle kati yüzey arasında kuvvetli etkileşimlerin söz konusu olduğu kimyasal adsorpsiyona daha yüksek adsorpsiyon entalpisi eşlik eder. Genellikle aktifleşme enerjisine ihtiyaç duyan kimyasal adsorpsiyon tek tabaka ile sınırlıdır. İki farklı olay arasındaki enerji ilişkisi Şekil 1.4.'de gösterilmiştir. 1 eğrisi fiziksel adsorpsiyonu temsil eder.

Gaz molekülü yüzeye yaklaştıkça şekilde  $\Delta H_{ads}$  ile verilen minimum enerjiye yol açan van der Waals etkileşimleri oluşur. Molekül çapına eşit uzaklıkta gaz moleküllerinin elektron bulutları çakışmaya başlar ve böylece itme kuvvetleri doğar.



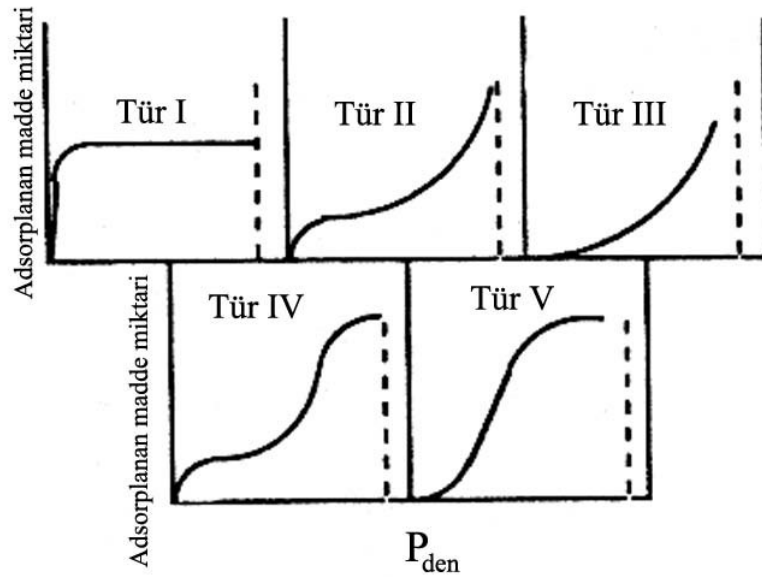
**Şekil 1.4.** Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonların potansiyel enerjileri.

Şekil 1.4.'deki 1 nolu eğri ilk olarak fiziksel adsorpsiyonun olduğu ara hali, 2 nolu eğri ise kimyasal adsorpsiyonu göstermektedir.  $\Delta H_{ads}$  ve  $\Delta H_{kim}$  sırasıyla fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon ısılarıdır. Kimyasal adsorpsiyonda, adsorplayan ve adsorplanan arasındaki kuvvetli etkileşimlerin olmasından ötürü özellikle adsorplanan molekülün yapısında değişiklikler meydana gelmektedir. Mesela iki atomlu bir molekülün ( $A_2$ ) kimyasal adsorpsiyonu için yüzeye temas sağlamadan önce bu iki atom arasındaki  $\pi$  bağının kırılması gerekmektedir. Gerçekleşen etkileşimlerin özellik ve büyüklüklerinden ötürü, kimyasal adsorpsiyon için gerekli olan minimum enerji ( $\Delta H_{kim}$ ), fiziksel adsorpsiyon için gerekli minimum enerjiden ( $\Delta H_{ads}$ ) daha büyük olacak ve bu yüzden kimyasal adsorpsiyon daha kısa mesafelerde gerçekleşecektir. Tekrar Şekil 1.4.'e dönülecek olursa öncelikle fiziksel olarak tutunan gaz molekülünün tek başına kimyasal adsorpsiyon için gereken enerjiden daha düşük bir enerji ile yüzeye yaklaşması beklenir. Tam bu noktada iki eğri kesişir (B) ve fiziksel olarak tutunmuş molekülle aktifleştirilmiş molekül arasındaki enerji farkı oldukça azalmış olur. İşte bu fark kimyasal adsorpsiyon için gerekli aktifleşme enerjisidir (Tabak 2003).

Adsorpsiyon miktarını, sabit sıcaklıkta basınç ya da derişime bağlayan grafiğe adsorpsiyon izotermi denir. Gazların katılar tarafından tutunmasına ait başlıca altı

adet genel izoterm eğrisi türü gözlenmiştir Bu izoterm eğrilerinden I. türe kimyasal adsorpsiyonda rastlanır, oysa fiziksel adsorpsiyon bütün eğrilerde görülebilir. Şekil 1.5.'de IUPAC tarafından tanımlanan adsorpsiyon izoterm eğrileri verilmiştir. Adsorpsiyon izotermelerini açıklamak için geliştirilen teoriler yüzeyin öz yapısı itibariyle homojen olduğunu öngörmüşlerdir (Tabak, 1998).

Genellikle Langmuir tipi denilen I. tür izotermde başlangıçta artan gaz basıncı ile adsorplanan madde miktarında hızlı bir artış ve daha sonra tek tabaka kapasitesine karşılık gelen sınır değerine ulaşıldığı görülebilir. Yüksek denge basınçlarında eğrinin limit bir değere yaklaşması yüzeyin adsorplanan tür ile doymuş hale gelmesinden ötürü kapasitesinin dolması ile açıklanabilir. Bu izoterme tek tabakalı yani monomoleküler olan kimyasal adsorpsiyonda sıkça karşılaşılr. Mikrogözenekli katılarda rastlanan bu tür adsorpsiyon izotermelerinde güçlü bir adsorplayıcı-adsorplanan etkileşimi ve ihmal edilebilir bir adsorplanan-adsorplanan etkileşimi bulunmaktadır.



**Şekil 1.5.** Başlıca adsorpsiyon izoterm türlerinin gösterimi

II. tür izotermde I. türün aksine adsorplanan-adsorplanan molekül etkileşimi güçlüdür ve tabakalı adsorpsiyon görülür. Gözeneksiz katılara has olan fiziksel bir



adsorpsiyonun gözleendiği bu tip izotemlerde adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyüktür. Adsorplanan-adsorplanan molekül etkileşimlerinin adsorplanan-adsorplayıcı çekim kuvvetlerinden daha fazla olduğu III. ve V. tür izotemlere adsorplama gücü düşük olan mezogözenekli katılarda rastlanır. Böyle bir sistemde gaz molekülleri başlangıçta yavaş adsorplanırken daha sonra adsorplanmış ve serbest gaz molekülleri arasındaki artan etkileşme ile birlikte adsorpsiyon hızında artış gözlenir. IV. tür izoterm II. türe benzemekle birlikte kılcal yoğunlaşma IV. Tür izotermde II. türe nispeten oldukça fazladır ve bu izoterm genellikle histerisiz döngü gösterir yani adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi farklı yol takip eder.

Homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için türetilen Freundlich denklemi yüzeyde adsorplanan moleküllerin kendi aralarındaki etkileşimlerinin ihmal edilebilir olduğunu kabul etmektedir ve çoğunlukla katı yüzeyine çözeltilerin adsorpsiyonunda kullanılan Freundlich adsorpsiyon denklemi aşağıdaki eşitlikle verilebilir

$$q_e = K_f C^{1/n} \quad (1.2)$$

Burada  $q_e$ , katı maddenin birim kütlesi tarafından adsorbe edilen madde miktarı;  $C$  çözelti derişimi,  $k$  ve  $n$  ( $n>1$ ) ise özel anlam taşıyan sabitlerdir. Çözeltilerden tutunma için türetilen bu denklem derişim yerine basınç alınarak gaz ya da buhar fazından tutunma için de kullanılabilir.

Langmuir denklemi öne sürülürken; adsorpsiyon tek tabakalıdır, yüzey orijinal itibariyle homojendir, molekül halinde tutunma söz konusudur, yüzeyde her biri sadece bir molekül adsorplayan spesifik sayıda eşdeğer aktif merkez mevcuttur, bu merkezler dolduğunda adsorpsiyon durur, adsorbe olan her bir molekülün enerjisi diğer moleküllerin varlığından bağımsızdır, tutunma dengesi dinamiktir (adsorpsiyon hızı=desorpsiyon hızı), adsorpsiyon gaz moleküllerinin basıncı ile boş yüzey kesri, desorpsiyon hızı ise örtülü yüzey kesri ile orantılıdır kabulleri yapılmıştır.

Toplam yüzey alanı  $S$ , yüzey doluluk kesri  $\theta$  ise örtülü yüzey  $\theta S$ ; boş yüzey  $(1-\theta)S$ 'dir. Gaz basıncı  $P$  ile, adsorpsiyon ve desorpsiyon hız sabitleri  $k_1$  ve  $k_2$  ile gösterilecek olursa  $dt$  zamanında

$$k_1 P(1-\theta)S dt = k_2 \theta S dt \quad (1.3)$$

$$\theta = \frac{k_1 P}{k_2 + k_1 P} \quad (1.4)$$

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad (1.5)$$

olur; burada  $b=k_1/k_2$ 'dir. Yüzey doluluk kesri ile basınç arasındaki bu ilişki Langmuir denklemi olarak bilinir.  $Q_e$  yüzeyi herhangi bir derişimde ve  $Q_m$  yüzeyi tek tabaka halinde doldurmak için gerekli madde miktarı ise  $\theta=Q/Q_m$  olmak üzere;

$$\frac{P}{Q_e} = \frac{P}{Q_m} + \frac{1}{Q_m b} \quad (1.6)$$

biçiminde verilebilir ve çözelti ortamlarında basınç yerine derişim alınabilir (Gasser, 1987).

BET denklemi  $0,05 < P/P_0 < 0,35$  olmak şartıyla, çok tabakalı adsorpsiyonlar olan II. ve IV. Tür izotermde sıklıkla karşılaşılr. BET izoterm denklemi için aşağıdaki kabuller temel alınır:

- a- Moleküller katı yüzeyinde tek tabaka oluşturmadan önce birtakım çok molekülü tabakalar oluşturur.
- b- Meydana gelen her bir tabaka için bir denge sözkonusudur.

c- Bağlanma enerjisinden sorumlu kuvvetler ilk tabaka haricinde gazın sıvılaşmasındaki kuvvetlerle aynıdır.

Bu kabullerden hareketle aşağıdaki BET denklemi türetilmiştir.

$$V = V_m \frac{cP}{(P_0 - P) \left[ 1 + (c-1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (1.7)$$

Bu denklemde V belirli bir P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış olan gazın standart şartlardaki hacmi,  $P_0$  belirli bir T sıcaklığında tutunmuş maddenin doymuş buhar basıncı,  $V_m$  yüzey tek tabaka halinde kaplandığında tutunmuş gazın standart şartlardaki hacmi (tek tabaka kapasitesi), c ise herhangi bir sıcaklıkta sabit bir büyüklüktür (Sarıkaya, 2005; Eren, 2007).

$$c = \exp(H_1 - H_L) / RT \quad (1.8)$$

Burada  $H_1$ , ilk tabakanın adsorpsiyon ısı,  $H_L$  ise ikinci ve sonraki tabakaların adsorpsiyon (gazın yoğunlaşma) ısıdır.

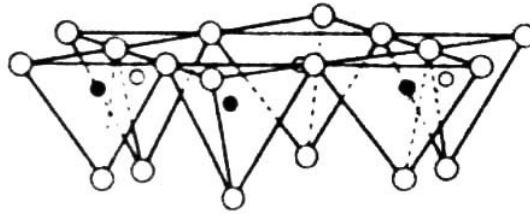
Yukarıda verilen BET bağıntısı aşağıdaki gibi genelleştirilebilir.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)P}{V_m c P_0} \quad (1.9)$$

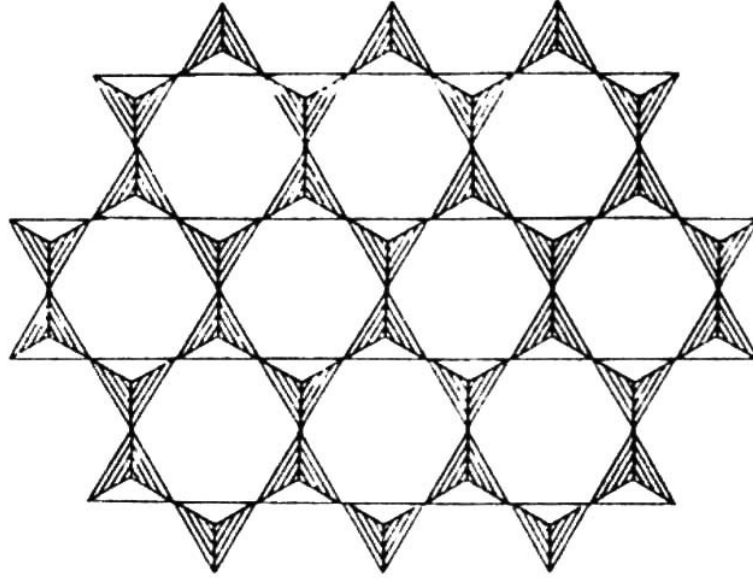
Bu denklem vasıtasıyla  $V_m$  tek tabaka kapasitesi ve tek tabaka kapasitesinden de yararlanılarak adsorbanın özgül yüzey alanı bulunabilir (Gasser, 1985).

Kil mineralleri esas itibariyle tetrahedral (T) ve oktahedral (O) olmak üzere iki farklı tip tabakanın düzenlenmesiyle oluşan alüminosilikatlardır. Tetrahedral tabaka

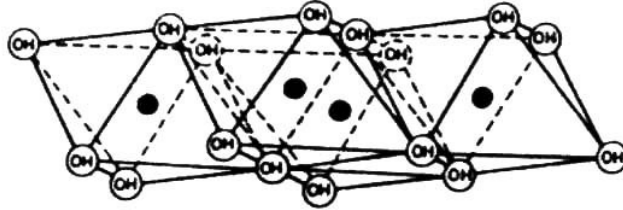
tetrahedral birim hücrelerin oktahedral tabaka ise oktahedral birim hücrelerin tekrarlanarak yoğunlaşmasıyla oluşur. Tetrahedral birim hücrede; merkezde silisyum atomu, köşelerde ise merkez atomuna eşit uzaklıkta oksijen atomları yer alır (Şekil 1.6.). Tetrahedral tabaka üç komşu tetrahedral birim hücrenin üç oksijen atomu ortaklaşa kullanılarak  $\text{SiO}_4$  tetrahedral yapının sürekli tekrarlanmasıyla oluşan bir düzlemsel tabakadır (Şekil 1.7.). Bu düzlemde oksijenler hegzagonal ağ oluştururlar ve sıklıkla hegzagonal düzlem veya düzenlenmiş oksijen düzlemi olarak ifade edilirler. Oktahedral bir tabaka,  $\text{Mg}(\text{OH})_6^{4-}$  veya  $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$  oktahedral birim hücrelerinden meydana gelir. Her bir oksijen atomu üç oktahedral birim hücre tarafından paylaşılır, fakat iki oktahedral birim hücre sadece komşu iki oksijen atomunu paylaşır (Şekil 1.8.). Bu tabakada oktahedral birim yapı bir hegzagonal ağ oluşturacak şekilde düzenlenir ki bu ağ  $[\text{Mg}_6\text{O}_{12}]^{12-}$  veya  $[\text{Al}_4\text{O}_{12}]^{12-}$  bileşimli bir tabaka oluşturacak şekilde tekrarlanır. Killerin oluşumu esnasında tetrahedral merkezlerdeki silisyum atomları veya oktahedral tabakadaki alüminyum atomları daha düşük yükseltgenme basamağına sahip kanyonlarla yer değiştirebilirler. Bu yer değiştirmeler gerek tetrahedral tabakaya gerekse oktahedral tabakaya eksi bir yük sağlar. Bu yük denksizliği ise kilin tabakaları arasına yerleşen değiştirilebilir kanyonlar vasıtası ile dengelenir (Çağlar, 2008).



**Şekil 1.6.** Tetrahedral tabaka kesiti

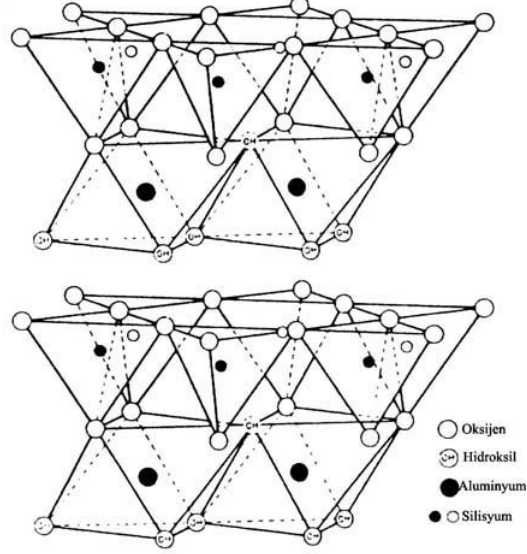


Şekil 1.7. Tetrahedral tabakanın üstten görünümü



Şekil 1.8. Oktahedral tabaka kesiti

Kaolin alt grup mineralleri olarak ta adlandırılan TO-Tipi (1:1) kil mineralleri bir oktahedral tabaka ile bir tetrahedral tabakadan meydana gelir (Şekil 1.9.). Jeolojik oluşumu esnasında tetrahedral ve oktahedral yer değiştirmenin olmaması veya cüzi olmasından ötürü kaolin grubu mineralleri çok düşük miktarlarda değiştirilebilir kanyonlara sahiptirler ve dolayısıyla kanyon değiştirme kapasiteleri çok azdır. Kil tabakaları c eksenini boyunca H-bağları ile birbirine bağlıdır. Kaolin, halosit, dicit ve nakrit bu grubun en önemli kil mineralleridir.

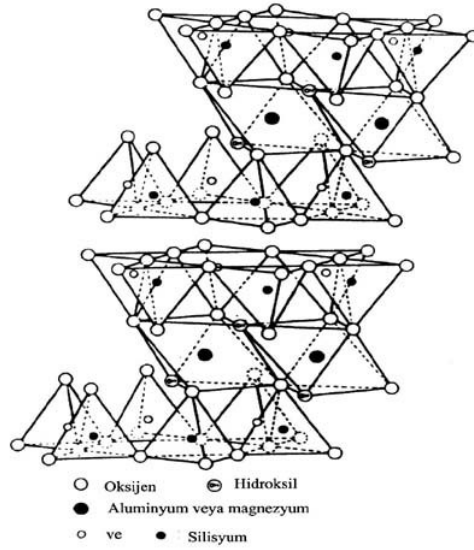


**Şekil 1.9.** TO-Tipi tabaka silikat yapısı

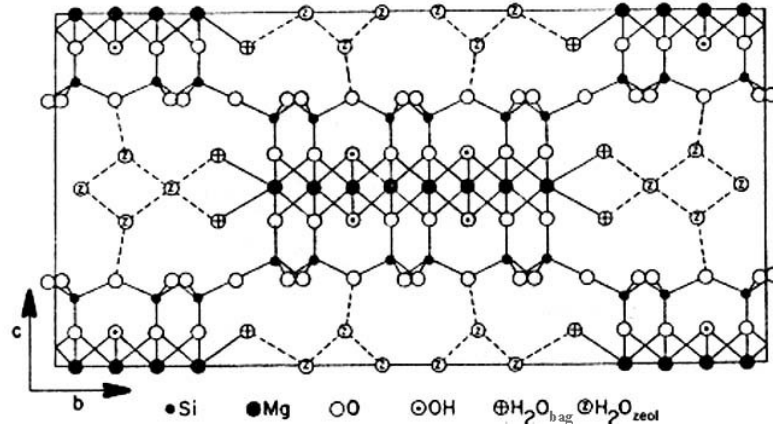
İki tetrahedral tabaka arasına yerleşmiş bir oktahedral tabakadan oluşan kil minerallerinin en yaygın olanları montmorillonit grubu olarak da bilinen smektitlerdir (Şekil 1.10.). Smektit grubunun başlıca mineralleri, montmorilonit, nontronit, hektorit, beydelit ve saponittir. Bu grubun minerallerine ilaveten talk ve propilite önemli 2:1 kil mineralleridir. Talk ve propilitten farklı olarak smektit kil minerallerinde izomorf yer değiştirmeden kaynaklanan yük eksikliği  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , ve  $\text{Mg}^{2+}$  gibi değiştirilebilir katyonlarla dengelenmiştir. Ayrıca su ve diğer polar moleküller tabakalar arasına yerleştiklerinde yapının dikey doğrultuda genişlemesine sebep olurlar. Bentonit ise ana bileşeni (% 80 den fazla) montmorilonit veya diğer smektitlerden ibaret olan killerdir. Tabakalar arası katyonların cinsine bağlı olarak çok şişen ve az şişen bentonit olmak üzere iki farklı bentonit vardır. Değiştirilebilir katyonu sodyum olan bentonit daha fazla su moleküllerini tabakalar arasına alarak genişlerken, değiştirilebilir katyonu kalsiyum olan bentonite ise daha az miktarda su girerek minerali daha az oranda genişletir. Bentonitler değiştirilebilir katyonlara bağlı olarak değişen yüzey özelliklerine göre farklı alanlarda kullanılabilirler. Na-bentonitler sondaj çamuru, kedi kumu, döküm kumu ve barajlarda kullanılırken, Ca-

bentonitlerde ağartma işlemlerinde ağartma toprağı olarak kullanılmaktadır (Çağlar, 2008).

Diğer TOT kil mineralleri olan sepiolit ve paligorskit kanal yapılıdır (Şekil 1.11.). Sepiolit minerali 2:1 zincir yapısına sahip lifli bir magnezyum silikattır. Tabaka tipi, grup ve alt grubuna göre sınıflandırılmış çeşitli kil mineralleri Tablo 1.1’de ve katyonların yapısal yerleri de Tablo 1.2’de gösterilmiştir (Grimshaw, 1971; Yariv, 1992).



Şekil 1.10. TOT-Tipi tabaka silikat yapısı (Pinnavia, 1983)



Şekil 1.11. Sepiolit mineralinin yapısı (Argast, 1989).



**Tablo 1.1.** Kil minerallerinin sınıflandırılması

Grup	Tabaka Tipi	Alt Grup	Mineral Türleri	Tabaka Yüğü
Kaolin	1:1(TO)	Kaolin	Kaolinit Halosit Dikit Nakrit	~0
Propilit	2:1(TOT)	Propilit	Propilit	~0
Talk	2:1	Talk	Talk	~0
Smektit	2:1	Dioktahedral smekt.  Trioktahedral smekt.	Montmorilonit Beydelit 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
İlit	2:1	İlit	İlit	0.6-0.9
Klorit	2.1.1	Dioktahedral kloritler		Çeşitli

**Tablo 1.2.** Çeşitli kil minerallerinde katyonların yapısal yerleri (Olson, v.d., 2000).

Tabaka Tipi	Tetrahedral Tabaka		Oktahedral Tabaka		Tabakalarası
	Baskın	Diğer	Baskın	Diğer	Baskın
Kaolinler(0.7 nm)					
Kaolin	Si		Al		-----
Hallosit	Si		Al		2H <sub>2</sub> O
Dikit	Si		Al		-----
Propilit	Si		Mg		-----
Talk	Si		Al		-----
Smektitler					
Dioktahedral					
Montmorilonit	Si	Al	Al	Mg, Fe	Ca, Na, K
Beydelit	Si	Al	Al	Fe	Na, Ca
Nontronit	Si		Fe <sup>3+</sup> , Mg	Al	Ca, K
Trioktahedral					
Saponit	Si	Al	Mg	Al	Ca, Na
Hektorit	Si	Al	Mg	Li	K
İlit	Si	Al	Al, Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup> , Mg	
Vermikülitler					
Dioktahedral	Si	Al	Al	Mg, Fe <sup>3+</sup>	
Trioktahedral	Si	Al	Mg		
Mikalar					
Dioktahedral					
Muskovit	Si	Al	Al		K
Paragonit	Si	Al	Al		Na
Seladonit	Si	Al	Al	Fe, Mg	K, Ca
Trioktahedral					
Biotit	Si	Al	Mg,Fe,Al		K
Pilogopit	Si	Al	Mg		K
Lepidolit	Si	Al	Al	Fe,Mg	K, Ca, Na

Not: Fe yüksüz, Fe<sup>2+</sup> ve Fe<sup>3+</sup> ise ilgili katyonlardır.

Kaolin, smektit ve sepiolit grubu killeri dünyada endüstriyel alanda kullanılan önemli minerallerdir. Kil mineralleri ziraat, jeoloji, mühendislik, inşaat-yapı, endüstriyel işlemlerde ve çevre yapılandırmalarında oldukça geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Bu kullanım alanları arasında en önemlileri Tablo 1.3-1.5’de gösterilmiştir (Murray, H.H., 2000).

**Tablo 1.3.** Kaolinin başlıca kullanım alanları.

Kağıt tabakalaştırıcı	Plastik dolgu maddesi	Yapıştırıcılar
Kağıt dolgu maddesi	Mürekkep yayıcı	Emayelerde
Boya yayıcı	Kırıcı katalizör	Eczacılık ve kozmetikte
Seramik hammaddesi	Cam elyaf hammaddesi	Renkli kalem boya
Lastik dolgu maddesi	Çimento katkı maddesi	Molekül ayırıcısı

**Tablo 1.4.** Smektitlerin başlıca kullanım alanları

Sondaj çamuru	Yapıştırıcılarda	Katalizör
Döküm kumu bağlayıcı	Eczacılık ve kozmetikte	Nem çekici
Ağartma işlemlerinde	Hayvan yemlerinde	Tarımsal ilaç adsorbanı
	adsorban	

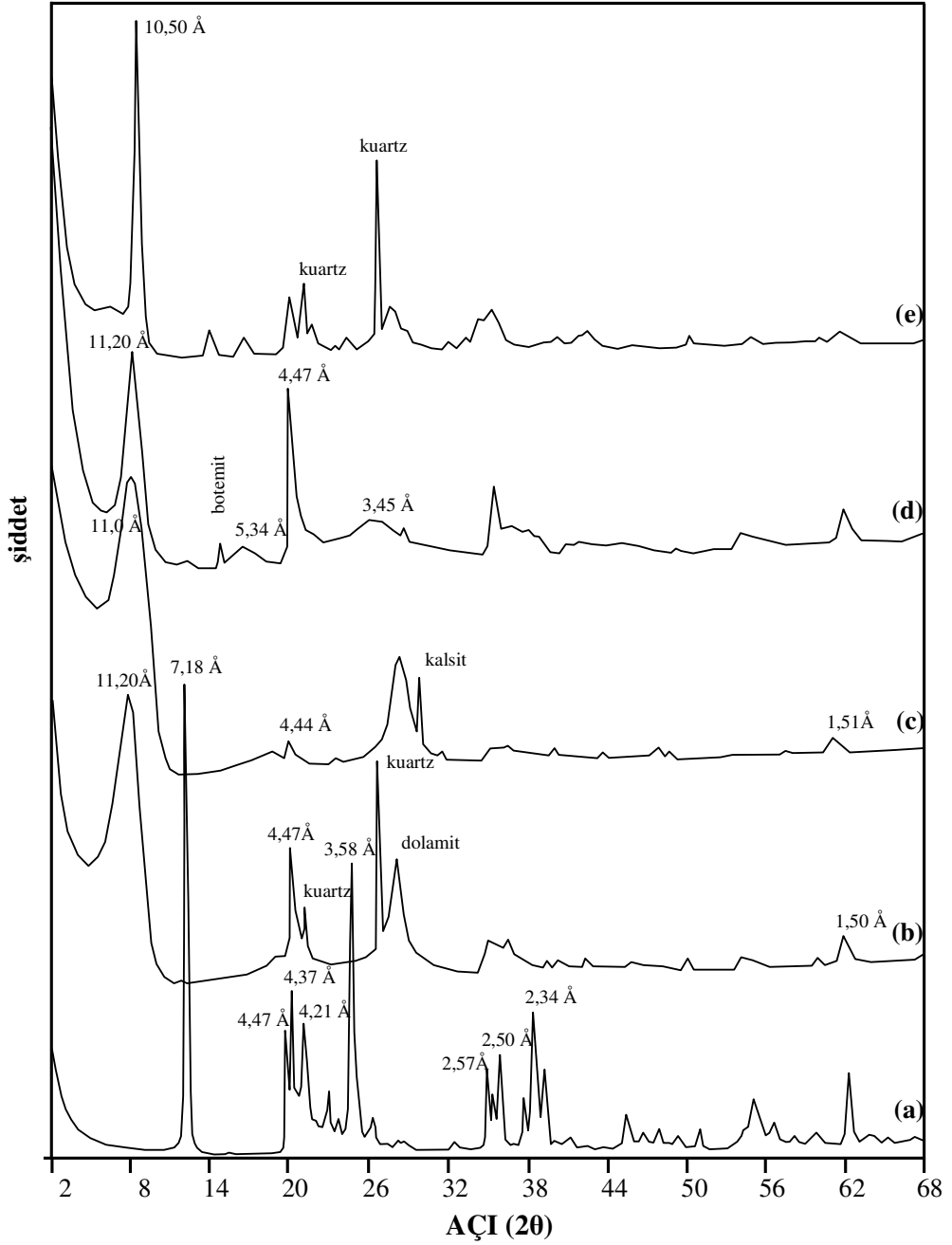
**Tablo 1.5.** Sepiolit ve paligorskitin başlıca kullanım alanları

Sondaj çamuru	Yapıştırıcılarda	Eczacılık ve kozmetikte
Boya yapımında	Katalizör desteği	Takviye dolgu maddesi
Tarımsal ilaç adsorbanı	Kağıt	Hayvan yemlerinde adsorban

X-ışınları toz kırınımı gerek kil mineral türlerinin teşhisi gerekse genişleyebilen killerin iç-tabaka boşluğuna yerleşen bir organik bileşiğin düzenlenmesi hakkında çok kullanışlı bilgiler veren önemli bir tekniktir. X-ışınları toz kırınım tekniği yardımıyla kil minerallerinin hem nitel hem de nicel tayinlerini yapmak mümkündür. Ölçümü yapılan numunenin kırınım uzaklıkları ve pikleri standart minerallerden elde edilen desenlerle ve uzaklıklarla karşılaştırılarak nitel tayin yapılmaktadır. Ayrıca çeşitli ön-işlemlere maruz bırakılmış kil minerallerinde meydana gelen değişiklikler yardımıyla da nitel tayin yapmak mümkündür (Whitting ve Allardice, 1986). X-ışınları toz kırınımı tekniği ile kil minerallerinin nicel tayininde kırınım maksimum şiddetleri veya pik alanları temel alınır. Kırınım maksimum şiddetleri veya pik alanları parçacık boyutu, kristal mükemmelliği, kimyasal bileşim, numunenin istiflenmesindeki çeşitlilik, kristal yönlenmesi ve biçimsiz maddelerin varlığından etkilendiğinden ötürü X-ışınları toz kırınım tekniği en iyi durumlarda dahi yarı-niceldir. Daha güvenilir nicel tayinler için X-ışınları kırınım analizleri verileri termik analiz, IR spektroskopisi ve diğer metotlarla ulaşılabilecek sonuçlarla birlikte değerlendirilmelidir.

**Tablo 1.6.** Bazı minerallerin x-ışınları toz kırınım pik değerleri (Grimshaw, 1971)

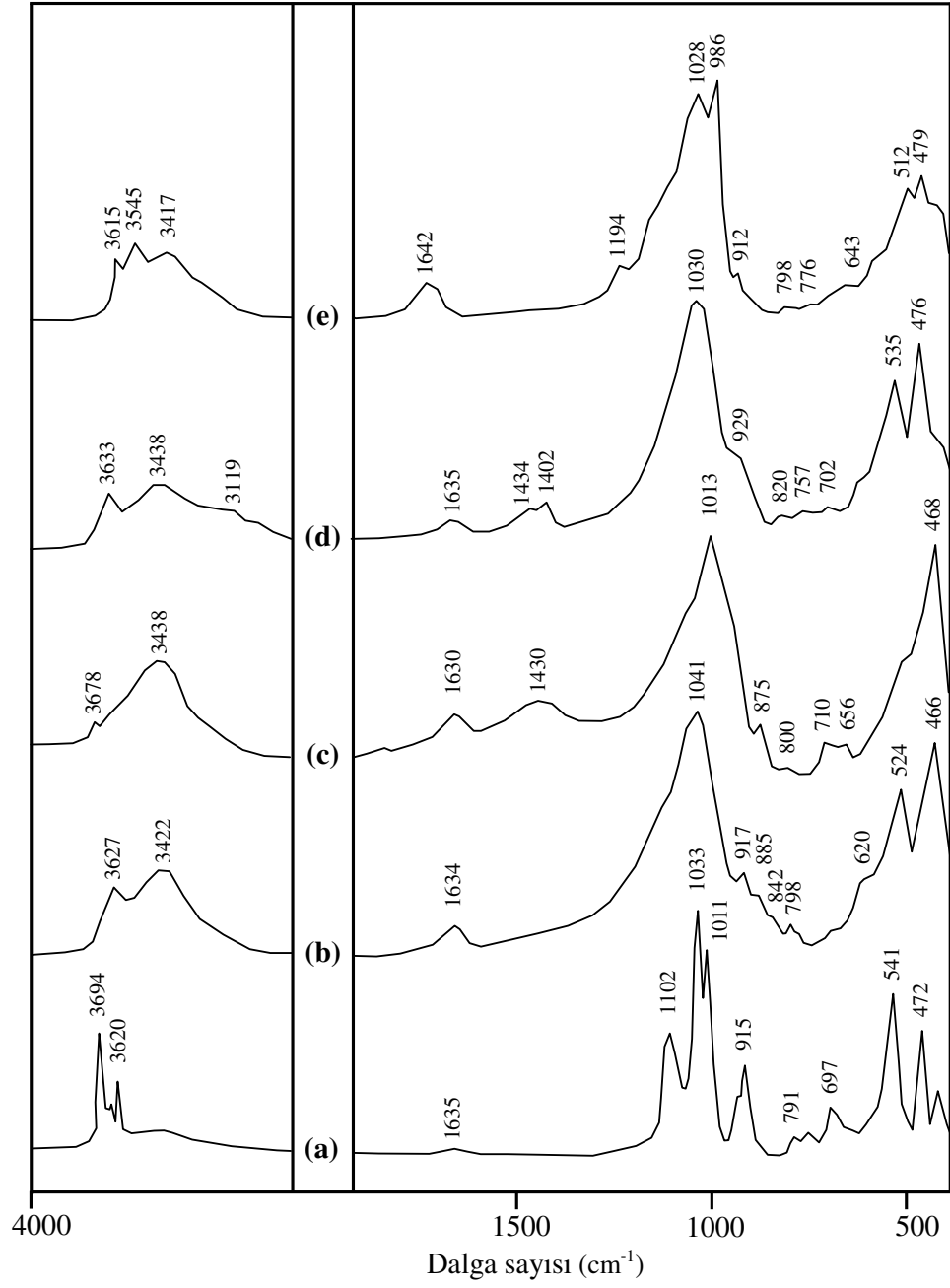
Mineral adı	$d_{001}$ piki ( $\text{Å}$ )	En Şiddetli diğer iki pikin d uzaklığı	
Kaolin	7,18	3,58	2,34
Dikit	7,18	3,58	2,34
Nakrit	7,18	3,58	2,418
Halosit	7,20	3,556	4,422
Piropilit	9,14	3,06	1,50
Muskovit	9,98	3,33	2,57
Montmorilonit	14,70	4,42	1,49
Beydelit	14,20	4,45	1,49
Nontronit	14,00	4,48	1,51
Talk	9,30	3,10	1,53
Biotit	10,10	3,36	2,65
Hektorit	14,30	4,44	1,51
Vermikülit	14,10	3,54	1,53
Lületaşı	12,15	4,60	2,61



**Şekil 1.12.** Bazı kil minerallerinin X-ışınları kırınım spektrumları a) kaolin, b) montmorillonit, c) hektorit, d) mika-montmorillonit, e) paligorsikit (Chipera ve Bish, 2001)

Infrared spektroskopisi numunenin yapısında bulunan atom ve molekülerin titreşimlerinden faydalanarak yapı analizinde kullanılan ve başarılı bir tarihe sahip olan önemli bir tekniktir. Numune hazırlama tekniğindeki gelişmelerle birlikte özellikle killerin nitel ve yarı-nicel analizinde büyük öneme sahip olan infrared spektroskopisi x-ışınları kırınımı, termik analiz, yüzey ölçümleri ve diğer benzer tekniklerle birlikte kullanıldığı zaman minerolojik çalışmalarda çok faydalı olmaktadır. Bu yolla çok iyi tanımlanmış absorpsiyon pikleri verebilen kil mineralleri ve yapısındaki organik bileşikler, oluşumundaki eş-biçimli yer değiştirmeler, yapısındaki suyun durumu, hem de kristal olmayan kirlilikler gibi bir çok konuda eşsiz oranda bilgi edinilebilir. Özellikle kil mineralleri ve organik maddeler arasındaki etkileşimlerinin altında yatan bir çok mekanizmayı aydınlatmada çok kullanışlı bir tekniktir (White ve Roth, 1986; Çağlar, 2008).

IR spektroskopisinde kil minerallerinin titreşimleri hidroksil grupları, silikat grubu, oktahedral katyonlar ve tabakalar-arası katyonlar olmak üzere dört farklı bölgede incelenir. 3750-3400  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki yüksek frekans bölgesinde kil yapısındaki hidroksillerin gerilme titreşimleri, 950-600  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde bu hidroksillerin eğilme titreşimleri meydana gelir. Si-O gerilme titreşimleri yapının diğer titreşimleriyle zayıfça çakışmış halde 1200-700  $\text{cm}^{-1}$  aralığında bulunurken, 800-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında yer alan Si-O eğilme titreşimleri hidroksil gruplarının dönme titreşimleri ve oktahedral katyonların titreşimleriyle güçlü bir biçimde çakışmış haldedir. Tabakalar arası katyonların titreşimleri ise 150-70  $\text{cm}^{-1}$  aralığındadır. Özellikle her farklı kil için spesifik olan bu IR titreşimleri kalitatif tayinde büyük öneme sahiptir. Bazı kil minerallerinin IR spektrumları Şekil 1.13'de ve montmorillonit kil mineralinin IR piklerin dalga boyları ve karşılık gelen titreşimler ise Tablo 1.7.'de verilmiştir.



**Şekil 1.13.** Bazı kil minerallerinin IR spektrumları; a) kaolin, b) montmorillonit, c) hektorit, d) mika-montmorillonit, e) paligosikit (Madejova ve Komadel, 2001)



**Tablo 1.7.** Montmorilonit mineralinin IR ve ATR titreşimleri

Pik konumu		Titreşim türü
KBr (cm <sup>-1</sup> )	ATR (cm <sup>-1</sup> )	
3632	---	Yapısal OH gerilmesi
3627	3626	Yapısal OH gerilmesi
3422	3393	H-bağlı suyun OH gerilmesi
1634	1632	Suyun OH biçim-bozulması
---	1116	Si-O boyuna gerilmesi
1041	1003	Si-O-Si gerilmesi
917	916	AlAlOH biçim-bozulması
885	885	AlFeOH biçim-bozulması
842	846	AlMgOH biçim-bozulması
798	797	Silikanın Si-O gerilmesi
778	779	Kuartzın Si-O gerilmesi
---	687	Si-O
620	623	Al-O ve Si-O birleşim (düzlem dışı)
524	513	Al-O-Si biçim-bozulması
466	---	Si-O-Si biçim-bozulması

Herhangi bir numune önceden belirlenmiş bir programa göre ısıtılıyor veya soğutuluyorken numunede meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişikliklerin eş zamanlı olarak kaydedildiği tekniklerin genel adına termik analiz denir. Diferansiyel Termik Analiz (DTA) tekniğinde aynı şartlar altında ısıtılan (veya soğutulan) numune ve inert referans arasındaki sıcaklık farkı sürekli olarak kaydedilir. Kil minerallerinin DTA eğrileri belirli noktaya kadar çeşitlilik göstermesine rağmen, iyi tanımlanmış sınırlar içerisinde her bir mineralin termal reaksiyonları endotermik veya ekzotermik pik sıcaklıklarıyla ayırt edilebilir (Tablo 1.8.). Kil minerallerinin TG ve DTA eğrileri başlıca üç bölgede değerlendirilir. I. bölgede; TG’de 105 °C’nin altında görülen tutunmuş suyun ve yüzeye fiziksel tutunmuş organik moleküllerin yüzeyden uzaklaşmasına karşılık gelen kütle kayıpları DTA eğrisinde endotermik pik şeklinde görülür. II. bölgede; 105-400 °C arası TG eğrisinde iç tabaka katyonlarına bağlı suyun uzaklaşmasından, organik maddenin bozunmasından veya yüzeyden ayrılmasından ve bazı zayıf yapılu aluminosilikatların hidroksil kaybından kaynaklanan kütle kayıpları görülür. Organik maddenin bozunması kullanılan atmosfere de bağlı olarak DTA eğrisinde endotermik veya ekzotermik pikler verirken diğer bozunmalara ise endotermik pikler karşılık gelir. TG eğrisinde 400-800 °C aralığında görülen hidroksil kaybından kaynaklanan kütle kayıpları kilin yapısal kararlılığına bağlı olarak değişmektedir. Bu hidroksil kaybı basamakları DTA eğrisinde endotermik pik olarak gözlenmektedir ve aynı grup killerinde oktahedral yapıdaki artan Fe miktarıyla daha düşük sıcaklığa kaymaktadır (Marinkovic-Neducin, 2004). 800-1000 °C aralığındaki son bölgede ise kil mineralinin TG eğrisinde herhangi bir kütle kaybı görülmemekte DTA eğrisinde kil mineralinin yeniden kristallenmesinden kaynaklanan genellikle ekzotermik bir pik gözlenmektedir. Bunlara ilaveten kil minerallerinde bulunabilecek dolomit, kalsit gibi kil dışı minerallerinin de bozunmalarında dikkate alınmalıdır. Termik analiz verileri ile kil minerallerine tutunmuş veya araya-girmiş moleküllerin termal kararlılıkları karşılaştırılabileceği gibi türlerin bağlanmaları hakkında yorumlar da yapılabilir (Çağlar, 2008).

**Tablo 1.8.** Başlıca kil minerallerinin DTA endotermik ve ekzotermik pik sıcaklıkları ve piklere sebep olan reaksiyonlar (Mackenzie, 1970, Tan ve Hajek, 1977)

Mineral	Endotermik pik sıcaklığı (°C)	Gerçekleşen reaksiyon	Ekzotermik pik sıcaklığı (°C)	Gerçekleşen reaksiyon
Kaolin	500-600	Hidroksil kaybı	900-1000	Al-Si spinel faz
Dikit	500-700	Hidroksil kaybı	900-1000	$\gamma$ -alümina oluşumu
Nakrit	500-700	Hidroksil kaybı	900-1000	$\gamma$ -alümina oluşumu
Montmorilonit	100-250 600-750	Tutunmuş su kaybı Hidroksil kaybı	900-1000	Yeniden kristallenme
Beydelit	100-250 500-600	Tutunmuş su kaybı Hidroksil kaybı	900-1000	Yeniden kristallenme
Nontronit	100-200 500	Tutunmuş su kaybı Hidroksil kaybı	900-1000	Yeniden kristallenme
Vermikülit	150 850	Tutunmuş su kaybı Hidroksil kaybı	800-900	Yeniden kristallenme
İlit	100-200 600 900-920	Tutunmuş su kaybı Hidroksil kaybı Hidroksil kaybı	920-950	Yeniden kristallenme
Klorit	500-600	Hidroksil kaybı	800	
Halosit	100-200 500-600	Tutunmuş su kaybı Hidroksil kaybı	900-1000	$\gamma$ -alümina oluşumu
Jips	250-350	Hidroksil kaybı		
Boehmit	570	Hidroksil kaybı		
Diaspor	400-500	Hidroksil kaybı		
Goetit	300-400	Hidroksil kaybı		
Kuartz	573	$\alpha$ 'dan $\beta$ 'ya dönüşüm		
Alofan	50-150	Tutunmuş su kaybı	800-900	$\gamma$ -alümina oluşumu

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

Uygun yapılı, ekonomik ve çevre dostu olmaları sebebiyle killerin adsorplayıcı olarak kullanılması git gide artmaktadır (Tsai v.d., 2005; Roulia ve Vassiliadis, 2005; Teng ve Lin, 2006; Tahir ve Rauf, 2006;). Kolaylığı ve düşük maliyetli olması sebebiyle boyar maddelerin adsorpsiyonu çevre, zirai ve endüstriyel uygulamalarda sıklıkla kullanılan bir tekniktir. Kil yüzeylerine boyar maddelerin tutunması killerin yüzey özelliklerinin ve yüzey alanlarının belirlenmesinde (Avena v.d., 2001), endüstriyel atıklardaki boyarmaddelerin ve renklendiricilerin uzaklaştırılmasında (Borisover v.d., 2001; El-Shishtawy ve Melegy, 2001), organokasyonların çevresel etkilerinin belirlenmesinde, killerin yüzey ve tanecik özellikleri, tabaka yükünün yeri, mesafesi, yoğunluğu ve dağılım derecesinin tespitinde (Cione v.d., 1998, 2000; Chattopadhyay ve Traina, 1999) ve iyon-türü inorganik bakteri önleyici malzemelerin özelliklerinin incelenmesinde (Cik v.d., 2001; Ohashi v.d., 1998) oldukça önemlidir (Eren, 2007). Boyarmaddeler çeşitli aromatik ve heterosiklik gruplara sahip organik maddelerdir. Boyarmaddelerin kil yüzeyine tutunması kilin yüzeyindeki uygun merkezlerle ve iç boşluklarındaki değiştirilebilir katyonlarla iyon değişimi veya dolaylı etkileşme suretiyle gerçekleşir. Hem tetrahedral hem de oktahedral tabakalarında farklı metallerin bulunması ve ayrıca tabakalar arasında değişik katyonların olabilmesinden ötürü yüzey Al-OH ve Si-OH gruplarının adsorpsiyon yeteneği kilden kile farklılık arz etmektedir. Bu özellikleri killerin endüstride yaygın bir şekilde kullanılmalarını sağlayan en önemli nedenlerden biridir.

Gupta v.d. (2000), Hindistan'da şeker endüstrisindeki küspe atığını adsorbent olarak kullanarak metilen mavisi ve rhodamine B boyar maddelerinin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Az maliyetli olan bu ürünün sulu çözeltiden boyaların uzaklaştırılması için çok etkili bir adsorbent olduğunu ve diğer ticari adsorbentlerle karşılaştırarak ortaya koymuşlardır. Artan pH ile metilen mavisinin adsorpsiyonu

azalırken, RhB boyasının adsorpsiyonunun arttığını, prosesin ısı veren olduğunu ifade etmişlerdir.

Annadurai, v.d. (2001), rhodamine 6G boyasının aktif karbon üzerine denge adsorpsiyonunu parçacık boyutunu 0,5-1,0mm aralığında, sıcaklığı 30-60°C aralığında ve pH değerlerini de 7-9 aralığında tutarak incelemişlerdir. İzoterm verilerinin Langmuir eşitliğiyle uyum içinde olduğunu ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 44,7 mgg<sup>-1</sup> olduğunu tespit etmişlerdir.

Wang ve Li (2005), RhB'nin sulu çözeltisinden az maliyetli adsorben olan yanmamış karbon üzerine adsorpsiyon davranışını araştırmışlardır. Batch metodunu kullanarak hem termodinamik hem de kinetik açıdan adsorpsiyon parametrelerini belirlemişlerdir. Boyar maddenin adsorpsiyon kapasitesini boyanın başlangıç konsantrasyonu, pH ve sıcaklığın önemli miktarda etkilediğini ve 30, 40 ve 50°C'deki RhB adsorpsiyon kapasitesinin sırasıyla 9,7.10<sup>-5</sup>, 1,14.10<sup>-4</sup> ve 1,5.10<sup>-4</sup> molg<sup>-1</sup> olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca adsorpsiyon deneylerinin yalancı-ikinci-dereceden olduğunu ve termodinamik açıdan istemli ve endotermik bir reaksiyon olduğunu negatif Gibbs adsorpsiyon enerjisi ve pozitif adsorpsiyon entalpisi değerleriyle ortaya koymuşlardır.

Kadirvelu v.d. (2005), endüstriyel atıklardan sentezledikleri aktif karbon yüzeyine sulu çözeltiden RhB adsorpsiyonuna, proses zamanı, adsorbent miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu ve pH değerlerinin etkilerini araştırmışlardır. pH=5,7'de 100 mg/50 mL adsorbent miktarının 10mgL<sup>-1</sup>'lik boyanın % 91'ini, pH=7'de ise 275 mg/50 mL adsorbentın 20mgL<sup>-1</sup>'lik boyanın tamamını adsorpladığını belirlemişlerdir. Adsorpsiyon verileri hem Langmuir hem de Freundlich adsorpsiyon denge izotermi kullanılarak tespit edilmiş ve RhB'nin karbon yüzeyine adsorpsiyonunun ikinci dereceden hız eşitliğini izlediğini gözlemlemişlerdir. 10-20 mgL<sup>-1</sup> boya konsantrasyonları için 150 dak, 30-40 mgL<sup>-1</sup> boya konsantrasyonları için 210 dak içerisinde adsorpsiyon dengesinin oluştuğunu ve adsorpsiyon kapasitesinin pH=5,7'de 16,12 mgg<sup>-1</sup> olduğunu belirlemişlerdir. Son olarak pH=2-10 aralığındaki adsorpsiyon çalışmalarından boya adsorpsiyon mekanizmasının iyon değişimiyle olduğunu tespit etmişlerdir.

Wang v.d. (2006), zeolit MCM-22 adsorbenti ile metilen mavisi, kristal moru ve rhodamine B bazik boyalarının giderilmesini araştırmışlardır. Sıcaklık arttığında adsorpsiyon kapasitesinin attığını ve metilen mavisi > kristal moru > rhodamine B sırasını izlediğini belirlemişlerdir. Adsorpsiyon denge izotermlerinin hem Langmuir hem de Freundlich modellerine uyduğunu tespit etmişlerdir. Termodinamik hesaplamalar ise prosesin endotermik olduğunu göstermiştir.

Selvam v.d. (2008), sodyum montmorillonit kiline RhB boyasının adsorpsiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada adsorpsiyon üzerine pH, adsorbent miktarı ve başlangıç konsantrasyonunun etkilerini araştırmışlardır. Montmorillonit yüzeyine RhB adsorpsiyonunu hem Langmuir hem de Freundlich denge izotermlerini kullanarak incelemişler ve denge izotermlerinin Langmuir modeli ile daha uyumlu olduğunu ve ayrıca Langmuir adsorpsiyon kapasitesinin  $42,19 \text{ mgg}^{-1}$  olduğunu belirlemişlerdir. Çalışma grubu ayrıca en iyi adsorpsiyonun  $\text{pH}=7$ 'de olduğunu, yalancı-ikinci-dereceden kinetik gösterdiğini, endotermik ve istemli bir proses olduğunu tespit etmişlerdir.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kullanılan killer ve kimyasal malzemeler

Deneyisel çalışmalarda kullanılan bentonit Ordu ilinin Ünye ilçesinden sağlandı. Katyon değiştirilmiş killerin eldesinde  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Merck, % 99,9),  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck, % 99), kullanıldı.  $\text{H}^+$  değiştirilmiş bentonitin hazırlanmasında  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi (Merck, % 98) kullanıldı. Adsorpsiyon deneylerinde Rhodamine-B (RhB) (Sigma, % 98) kullanıldı.

##### 3.1.2. Kullanılan cihazlar

- 1- Kil numunelerinin x-ışınları toz kırınım desenleri Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsünde  $\lambda=1,54050 \text{ \AA}$  dalga boylu Cu  $K\alpha/40 \text{ kV}/40 \text{ mA}$  RIGAKU 2200 difraktometresi ile alındı.
- 2- Ham ve katyon değiştirilmiş kil numunelerinin termik analiz eğrileri Rize Üniversitesi Kimya Bölümünde SII marka AG 6300 model TG/DTA termik analiz cihazı ile elde edildi. Numunelerin termik analiz eğrileri  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{dak}$  ısıtma hızında, 5-10 mg numune Pt kroze içerisine konularak hava atmosferinde, 20-1000 ve 20-1200  $^\circ\text{C}$  aralığında sinterleşmiş  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  referansına karşı alındı.
- 3- Ham ve katyon değiştirilmiş kil numunelerinin kil numunelerinin IR spektrumları KBr ile disk hazırlanarak Rize Üniversitesi Kimya Bölümünde Perkin emler Spectrum 100 spektrometresiyle  $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$  aralığında kaydedildi.
- 4- Boyar madde adsorpsiyon çalışmalarında T80+ UV-Vis. spektrofotometresi kullanıldı.
- 5- Çözeltilerin pH değerleri Jenway model pH metre ile ölçüldü. Cihaz ölçümlerden önce standart tampon çözeltileriyle kalibre edildi.

6- Karıştırma ve tartım işlemlerinde sırasıyla Elektro-mag ve Cat/M ısı kontrollü manyetik karıştırıcılar ve Chyo ve Avery Berkel 0.0001g duyarlıklı teraziler kullanıldı.

### **3.2. Yöntem**

#### **3.2.1. Ca-bentonitlerin hazırlanması**

Çalışmada ilk olarak Ordu/Ünye/yemişlitepe yöresi bentoniti  $\text{CaCl}_2$  çözeltisiyle muamele edilerek eş-iyonlu hale dönüştürüldü.  $105\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutulmuş, 38-108  $\mu\text{m}$  aralığında elenmiş 25g Ünye bentoniti 0,1 M 500 ml  $\text{CaCl}_2$  çözeltisi ile yuvarlak dipli balonda oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Elde edilen süspansiyonlar süzüldü ve süzüntüye  $\text{AgNO}_3$  damlatılarak  $\text{AgCl}$  çökeleği kalmayana kadar katı ürünler saf su ile iyice yıkandı. Ürünler  $105\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutuldu, havanda öğütüldü ve başlangıç tanecik aralığında elenerek diğer işlemler ve spektroskopik ölçümler için saklandı.

#### **3.2.2. Katyon değiştirilmiş bentonitlerin hazırlanması**

$105\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutulmuş Ca-bentonit 0,1 M 100 ml  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltileriyle ayrı ayrı 1 gün boyunca oda sıcaklığında karıştırılarak sırasıyla Cu-bentonit (Cu-B) ve Al-bentonit (Al-B) numuneleri elde edildi. Ca-bentonit 0,1 M 100 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisiyle 1 gün boyunca oda sıcaklığında karıştırılarak ta H-bentonite (H-B) numunesi elde edildi. Süzüntülere  $\text{AgNO}_3$  testi yapılarak ürünler iyice yıkandı ve  $105\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutuldu. Öğütülerek başlangıç boyutlarında elendi ve diğer işlemler ve spektroskopik ölçümler için saklandı.

#### **3.2.3. Ham ve katyon değiştirilmiş bentonit yüzeylerine RhB adsorpsiyonunun incelenmesi**

İlk olarak RhB (rhodamine-B) boyar maddesinin  $2,5 \times 10^{-6}$ - $1,5 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonları arasında hazırlanan çözeltilerin maksimum dalga boyundaki absorpsiyonları (554 nm) ölçülerek kalibrasyon eğrisi hazırlandı. Adsorpsiyon işlemleri polietilen tüp içerisinde bilinen miktarda 25 ml RhB çözeltisi ve 25 mg kil



numunesi kullanılarak sıcaklık (25-45 °C), pH (2,4-10,1) ve RhB miktarı ( $1,1 \times 10^{-4}$ - $2,0 \times 10^{-4}$  M) değiştirilerek gerçekleştirildi. Çözeltilerin pH değerleri deney öncesinde derişik NaOH ve HCl çözeltileri kullanılarak ayarlandı. Adsorpsiyon dengesine ulaşıldıktan sonra süspansiyon 3000 devir/dak.'da 5 dak. İki defa santrifüj edildi, uygun oranlarda seyreltildi. Tutunan RhB miktarı T80+ UV-Vis. spektrofotometresi kullanılarak 554 nm'deki başlangıç ve denge konsantrasyonları farkından hesaplandı. Ölçümler ikişer defa tekrarlandı.

#### **3.2.4. Boyar madde kinetiği**

Kinetik alışmalar pH 2,41'de ve 25°C'de bilinen konsantrasyonlarda 25 ml RhB boyar maddesinin maksimum absorpsiyon yaptığı 554 nm'deki absorbans değişimleri 600 dak'lık zaman diliminde her 60 dakikada bir ölçüm alınarak gerçekleştirilmiştir.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Ham Bentonitin Kimyasal Analiz Sonuçları

Ham Ünye/yemişlitepe bentonitinin kimyasal analiz sonuçları Tablo 4.1.'de verilmiştir. SiO<sub>2</sub> miktarının yüksek olması tetrahedral tabakalarda çoğunlukla Si atomunun yer aldığını ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve MgO miktarları ise oktahedral tabakada çoğunlukla Al merkez atomlarının yer aldığını göstermektedir. Bunlara ilaveten CaO miktarının Na<sub>2</sub>O miktarına nispeten oldukça fazla oluşu tabakalar arasında değiştirilebilir katyon olarak Ca<sup>2+</sup> katyonlarının yer aldığını göstermektedir. Bu durum x-ışınları verileriyle de desteklenmektedir.

**Tablo 4.1.** Ham Ünye bentonitinin kimyasal analiz verileri (%)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Y.kaybı
63,60	13,20	1,13	1,53	2,87	0,18	0,44	0,15	16,30

### 4.2. Ham ve katyondeğiştirilmiş Bentonitlerin X-ışını Verilerinin Değerlendirilmesi

**Tablo 4.2.** Ham bentonitin X-ışını toz kırınım verileri

Kırınım	2θ	d (Å)
001 (Montmorillonite)	5,66	15,60
Smectit-illit karışımı	9,86	8,96
003 (Montmorillonite)	17,58	5,04
020-110 (Montmorillonite)	19,78	4,48
Kristobalit	21,80	4,07
Kristobalit	29,80	2,99
Kristobalit	35,70	2,51
130-200 (Montmorillonite)	34,64	2,58
060-033 (Montmorillonite)	61,88	1,50

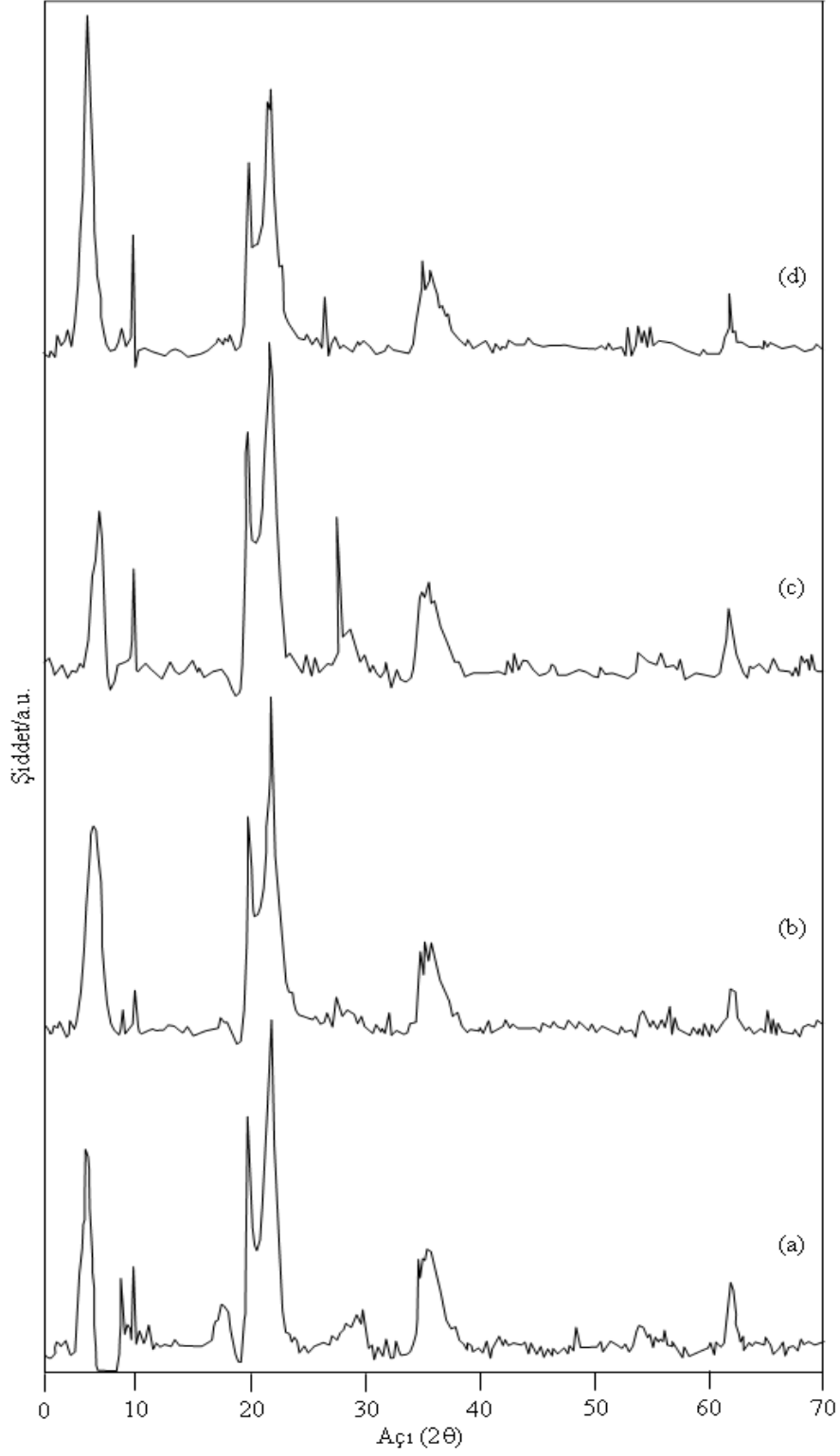
Ham bentonitin x-ışını deseni Şekil 4.1.a.'da ve verileri Tablo 4.2'de gösterilmiştir. 5,66, 17,58, 19,78, 34,64 ve 61,88(20) değerlerinde ana montmorilonit bileşeninden kaynaklanan ve 15,60, 5,04, 4,48, 2,58 ve 1,50 Å'lük uzaklığa sahip ve sırasıyla  $d_{001}$ ,  $d_{003}$ ,  $d_{020-110}$ ,  $d_{130-200}$  ve  $d_{060}$  kırınımlarına karşılık gelen pikler gözlenmiştir. Bunlara ilaveten 8,74 ve 9,86(20) açılarında ve 10,10 ve 8,96Å'de sırasıyla mika türlerinin ve smektit-illit kırınımlarına karşılık gelen pikler; 21,80, 29,80 ve 35,70(20) açılarında yine bir kil dışı mineral olan kristobalitin kırınımlarına karşılık gelen pikler 4,07, 2,99 ve 2,51 Å'de gözlenmiştir. Montmorilonite ait  $d_{001}$  pikinin değerinin 15,60 Å olması tabakalar arasında  $Ca^{2+}$  katyonlarının bulunduğunu göstermektedir. Bu  $d_{001}$  değeri literatürde Ca-bentonit için 15,60 Å iken Na-bentonit için 12,04 Å'dür (Önal v.d., 2002). Elde edilen x-ışınları toz kırınım verilerine göre bentonitin çok fazla miktarda montmorilonit, buna mukabil az miktarda kristobalit, mika türleri ve illit bileşenleri barındırdığı sonucuna varılabilir. Ayrıca smektitlerin  $d_{060}$  kırınım piki killerin türü hakkında bilgi vermesi açısından önemli bir piktir. Alüminyumca çok zengin dioktahedral 2:1 killeri için 060 kırınım piki 1,499-1,505 Å aralığında, demirce zengin dioktahedral 2:1 kil mineralleri için 060 kırınım piki 1,51-1,52 Å aralığında, trioktahedral magnezyumca zengin klorit için 060 kırınım piki 1,549 Å'de, trioktahedral demirce zengin klorit ve berterin için ise 1,55-1,56 Å aralığında yer almaktadır (Srodon v.d., 2001). Ham bentonitte bu pik 1,50 Å'de olup, bu değer kilin içerisindeki montmorilonitin alüminyumca zengin dioktahedral montmorilonit olduğunu göstermektedir.

Katyon değiştirilmiş bentonitlerin x-ışını toz kırınım desenlerinde Şekil 4.1.b-d'de gösterilmiştir. Katyon değiştirme işlemi sonrası bu killerin  $d_{001}$  uzaklıkları 12,95-14,97 Å arasında değişmektedir. Tablo 4.3.'de bu değerler ve ilgili katyonların yarıçapları gösterilmiştir. Tabakalar arasına  $H^+$  katyonunun girmesiyle bentonitte 5,66(20)'da gelen 15,60 Å'deki  $d_{001}$  piki 6,18(20)'ya kayarken  $d_{001}$  uzaklığı 14,29 Å değerine düşmüştür. Buna ilaveten 19,78, 34,76 ve 61,82(20) açılarında montmorilonitin  $d_{020}$ ,  $d_{130-200}$  ve  $d_{060}$  pikleri sırasıyla 4,48, 2,57 ve 1,50 Å uzaklıklarında gözlenmiştir. Ayrıca 21,74 ve 35,18(20)'da yer alan 4,08 ve 2,54 Å'a sahip kuartzdan kaynaklanan pikler ile 9,88(20) açısında ilite ait kırınım pik gözlenmiştir.  $Cu^{2+}$  katyonlarının tabakalar arasına dahil olması tabakalar arası

mesafeyi daraltarak 6,82(2 $\theta$ ) açısında 12,95 Å d uzaklığına sahip bir pikin doğmasına yol açmıştır. Ham bentonitte 5,66(2 $\theta$ )'da yer alan  $d_{001}$  kırınım pikinin şiddeti  $Al^{3+}$  katyonunun tabakalar arasına girmesiyle şiddet kazanarak 5,90(2 $\theta$ )'da ve 14,97 Å'de gözlenmiştir. 19,88, 35,76 ve 61,90(2 $\theta$ ) açılarında  $d_{020-110}$ ,  $d_{130-200}$  ve  $d_{060}$  kırınımına karşılık gelen pikler sırasıyla 4,46, 2,51 ve 1,50 Å uzaklıklarında gelmiştir. Bunlara ilaveten kristobalit, illit ve mica bileşenlerine ait pikler gözlenmiştir. Tabakalar arasına giren katyonların yarıçapları ile gözlenen  $d_{001}$  uzaklıkları arasında bir orantı yoktur. Değişen katyonun suyu sarma oranı ve tabakalar ile etkileşim gücüne bağlı olarak katyon değiştirilmiş killerin temel piki (001) konum ve şiddet farklılıkları göstermektedir (Çağlar v.d., 2009).

**Tablo 4.3.** Katyon değiştirilmiş bentonit minerallerinin x-ışını verileri

Yüzey	İyon yarıçapı (Å)	$d_{001}$ (Å)
Ca-bentonit	1,10	15,60
H-bentonit	-	14,29
Cu-bentonit	0,70	12,95
Al-bentonit	0,50	14,97



**Şekil 4.1.** (a) Saf, (b)  $H^+$ -, (c)  $Cu^{2+}$ - ve (d)  $Al^{3+}$ -bentonitlerin X-ışını toz kırınım desenleri

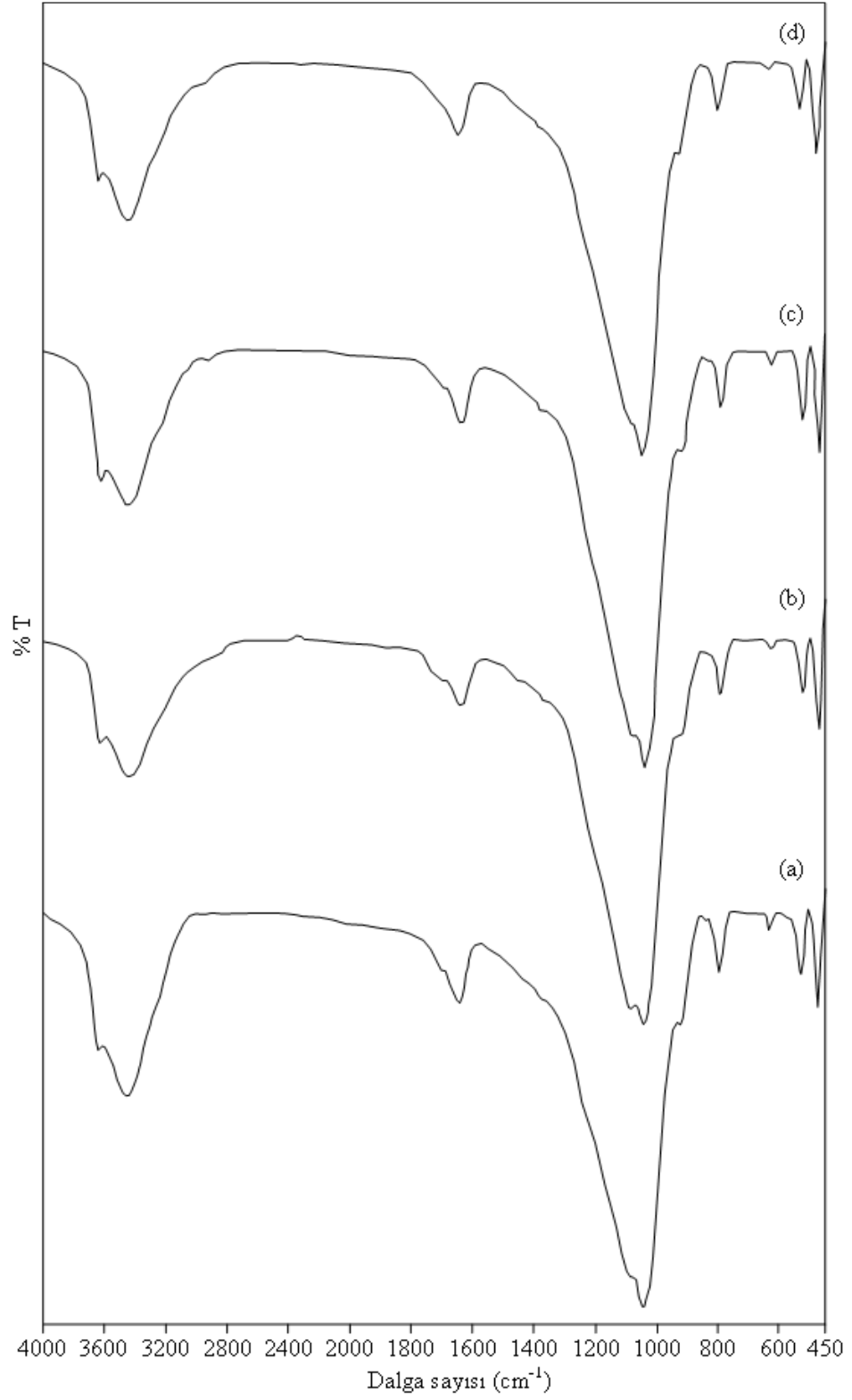
### 4.3. Ham ve Katyon Değiştirilmiş Bentonitlerin IR Verilerinin Değerlendirilmesi

Ham bentonit numunesinin ATR spektrumu Şekil 4.2.a.'da, karşılık gelen titreşim pikleri ve dalga sayıları da Tablo 4.4'de gösterilmiştir.  $3626\text{ cm}^{-1}$ 'de gelen pik  $\text{AlAlOH}$  gerilme titreşimlerinden,  $3400\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen geniş ve yayvan pik ise H-bağlı suyun OH gerilmesinden (Madejova v.d., 1998a, Madejova, 2003).  $1641\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik suyun OH biçim bozulması,  $1080\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik ise Si-O geriliminin boyuna uzama pikidir. Tetrahedral tabakanın Si-O-Si gerilme piki, Al-O-Si ve Si-O-Si biçim bozunma pikleri de sırasıyla  $1039$ ,  $513$  ve  $471\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir (Farmer, 1974, Xu v.d., 2000). Bentonitte bulunan kristobalit kil dışı bileşeninden kaynaklanan pikler  $793$  ve  $622\text{ cm}^{-1}$ 'de yer almıştır. Bunlara ilaveten oktahedral tabakanın  $\text{AlAlOH}$  ve  $\text{AlMgOH}$  eğilme pikleri ise sırasıyla  $913$  ve  $838\text{ cm}^{-1}$ 'dedir. Oktahedral yer değiştiriminin göstergesi olan  $\text{AlAlOH}$ ,  $\text{AlFeOH}$  ve  $\text{AlMgOH}$  eğilme pikleri literatürde sırasıyla yaklaşık  $915$ ,  $885$  ve  $840\text{ cm}^{-1}$ 'de gelmektedir (Madejova v.d., 1998a, Madejova, 2003). Ham bentonitin IR spektrumu incelendiğinde  $\text{AlFeOH}$  eğilme titreşiminden kaynaklanan  $885\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik gözlenmemiştir. Bu durum oktahedral tabaka merkezlerinde alüminyum ile demir atomları arasında yer değiştiriminin olmadığını ve oktahedral tabakada demir atomlarının bulunmadığını göstermektedir. Fakat ham bentonitin IR spektrumunda gözlenen  $\text{AlAlOH}$  ve  $\text{AlMgOH}$  eğilme pikleri esas alındığında oktahedral tabaka merkezlerine ağırlıklı olarak alüminyum atomlarının yerleştiği, bunun yanında magnezyum atomlarının az miktarda bulunduğu görülmektedir. Hem x-ışını kırınım desenleri hem de IR spektrumları ham bentonit numunesinin alüminyumca zengin dioktahedral montmorilonit ana bileşeninden ibaret olduğunu ortaya koymaktadır.

Katyon değiştirilmiş bentonit numunelerin IR spektrumları Şekil 4.2.b-d.'de gösterilmiştir. Genel olarak tabakalar arasındaki katyonların yer değiştirilmesi, kilin IR spektrumlarında bariz değişiklikler yapmamaktadır. Ancak H-bentonitte az da olsa asidin etkisiyle  $\text{AlAlOH}$  ve Si-O-Si gerilme pikinin konumlarında farklılık arz etmektedir.

**Tablo 4.4.** Ham bentonitin IR titreşim pikleri

Dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Titreşim Türü
3626	Yapısal OH gerilmesi (AlAlOH)
3437	H-bağlı suyun OH gerilmesi
1641	Suyun OH biçim-bozulması
1080	Si-O boyuna gerilmesi
1039	Si-O-Si gerilmesi
913	AlAlOH biçim-bozulması
838	AlMgOH biçim-bozulması
793	Silika ve kristobalitin Si-O gerilmesi
622	Kristobalitin Si-O gerilmesi
524	Al-O-Si biçim-bozulması
471	Si-O-Si biçim-bozulması



**Şekil 4.2.** (a) Saf, (b) H<sup>+</sup>, (c) Cu<sup>2+</sup>- ve (d) Al<sup>3+</sup>-bentonitlerin IR spektrumları



#### 4.4. Ham ve Katyon Değiştirilmiş Bentonitlerin Termik Analiz Verilerinin Değerlendirilmesi

Kil minerallerinin termik analiz eğrilerinde genelde düşük sıcaklıklarda su kaybı, onu izleyen yüksek sıcaklıklarda hidroksil kaybı ve sonra da faz dönüşüm olayları olmaktadır. Buna ilaveten kilde bulunan kil dışı bileşenler ve safsızlıklar da termik bozunmaya uğrayabilirler. Ham bentonitin termik analiz verileri Tablo 4.5’de gösterilmiştir. Bentonitin TG eğrisinde 39-206 °C aralığında toplam % 11,70’lik kütle azalmasına karşılık gelen iki adet su kaybı basamağı yer almaktadır. TG eğrisinde 39-117 °C aralığında % 8,30’luk kütle azalması ile gözlenen ve tutunmuş suyun uzaklaştırılmasından (dehidrasyondan) kaynaklanan ilk basamak, DTA eğrisinde 97 °C maksimumlu endotermik bir pik vermektedir. Tabakalar arasındaki katyonlara bağlı suların uzaklaştırılmasından kaynaklanan ve TG eğrisinde 117-206 °C aralığında % 3,40’lük kütle azalması gösteren ikinci basamağa ise DTA eğrisinde 168 °C maksimumlu endotermik bir pik karşılık gelmiştir. TG eğrisinde 290-751 °C aralığında gözlenen % 3,10’luk kütle azalması DTA eğrisinde 459°C’de ve 650 °C’de olmak üzere iki tane endotermik pike tekabül etmiştir. Bu endotermik pikler bentonitten hidroksil uzaklaşmasından (dehidroksilasyondan) kaynaklanır (Hassan ve Abdel-Khalek, 1998).

**Tablo 4.5.** Ham Ünye bentonitin termik analiz verileri

Sıcaklık aralığı (°C)	Kütle kaybı (%)	DTA <sub>mak.</sub> (°C)	Karşılık gelen olay
39-117	8,30	97 (endo)	Adsorbe su uzaklaşır
117-206	3,40	168 (endo)	Katyona bağlı su uzaklaşır
290-751	3,10	459 (endo) 650 (endo)	Hidroksil kaybı (yapısal hidroksil ve su uzaklaşır)

H<sup>+</sup>-bentonitin termik analiz verileri Tablo 4.6.'da gösterilmiştir. TG eğrisinde 35-160 °C aralığında DTA eğrisinde 88 °C maksimumlu su kaybindan kaynaklanan % 10,60'lık bir kütle azalması gözlenmiştir. Diğer numunelerden farklı olarak H<sup>+</sup>-bentonitte 170-330 °C aralığında DTA'da 230 °C merkezli endotermik bir pik veren % 1,70'lik kütle kaybı gözlenmiştir. Hidroksil giderilme basamağı ham bentonite nispeten daha düşük sıcaklıklarda (450 ve 613 °C) başlamakta ve 330-730 °C aralığında toplam % 3,70'lik bir kütle kaybı ile gerçekleşmektedir.

Cu<sup>2+</sup>-bentonitin termik analiz verileri incelendiğinde (Tablo 4.6.) TG eğrisinde 35-160 °C aralığında su kaybindan kaynaklanan % 9,10'luk bir kütle azalması gözlenmiştir. DTA eğrisinde bu su kaybı 86 °C maksimumludur ve tutunan suyun uzaklaşmasından kaynaklanır. Cu<sup>2+</sup>-bentonitte hidroksil giderilme basamağı 250-730 °C aralığında üç basamaktan oluşan toplam % 3,60'lık kütle kaybı ile gerçekleşmektedir. Bu hidroksil kaybını DTA'da 344, 450 ve 607 °C'de olmak üzere 3 adet endotermik pik temsil edilmektedir.

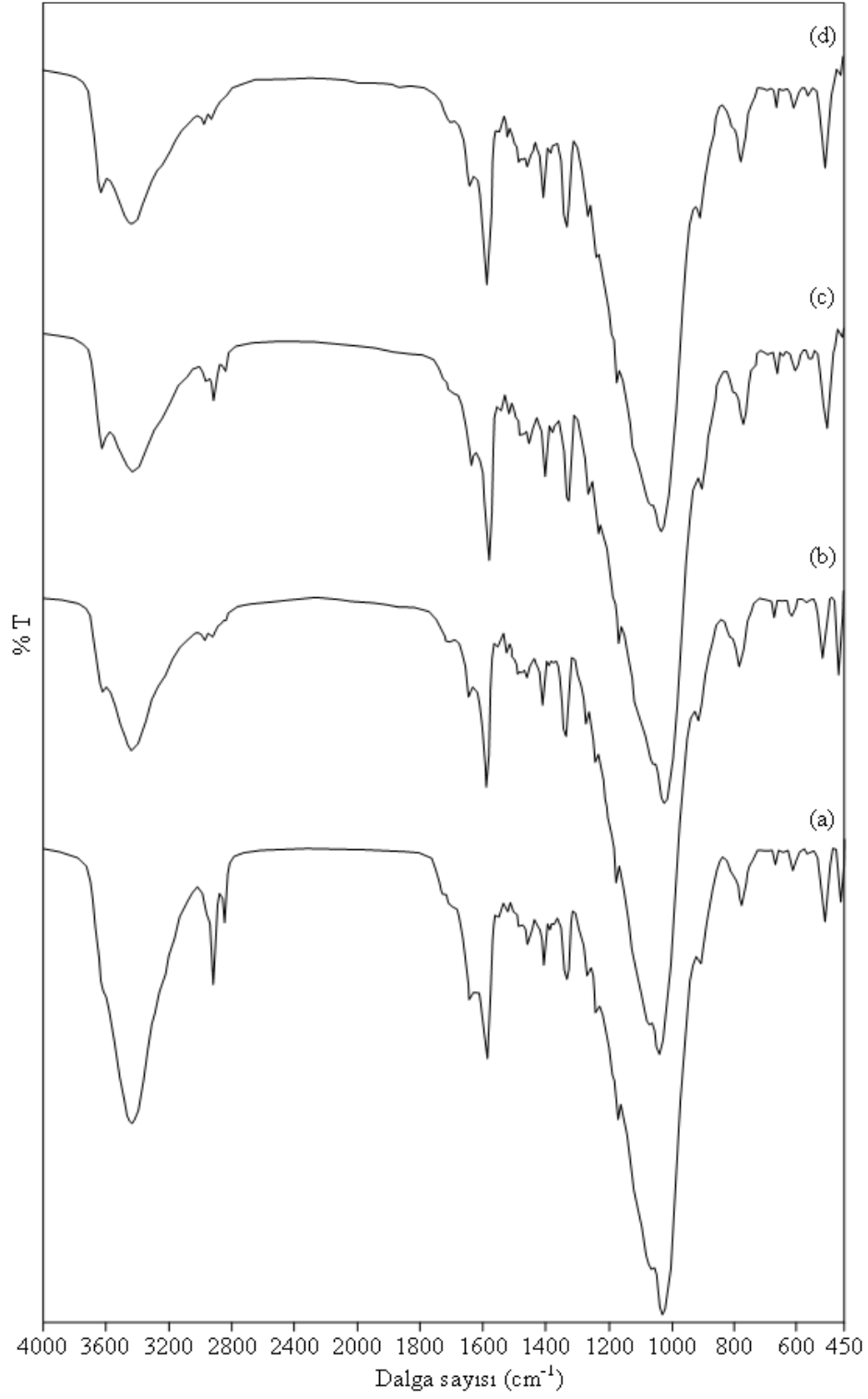
Al<sup>3+</sup>-bentonitin termik analiz verileri (Tablo 4.6.) iki farklı termik olaydan ibarettir. Al<sup>3+</sup>-bentonitin TG eğrisinde 35-150 °C aralığında tutunmuş sudan kaynaklanan % 9,80'lik bir kütle kaybı gözlenmekte ve bu olay DTA'da 87 °C'de bir pik vermektedir. DTA eğrisinde 430 ve 622 °C maksimumlu hidroksil giderilmesine karşılık gelen endotermik pikler gözlenmiştir.

**Tablo 4.6.** Katyon değiştirilmiş bentonitlerin termik analiz verileri

Madde	Sıcaklık aralığı (°C)	Kütle kaybı (%)	DTA <sub>mak.</sub> (endo)
H <sup>+</sup> -bentonit	35-160	10,60	88
	170-330	1,70	230
	330-730	3,70	450, 617
Cu <sup>2+</sup> -bentonit	35-160	9,10	86
	250-730	3,60	344, 450, 607
Al <sup>3+</sup> -bentonit	35-150	9,80	87
	350-748	3,80	430, 622

#### 4.5. RhB Tutunmuş Ham ve Katyon Değiştirilmiş Bentonitlerin IR Verilerinin Değerlendirilmesi

RhB ile etkileştirilmiş ham ve katyon değiştirilmiş bentonit numunelerinin IR spektrumları (şekil 4.3) birbirine benzemektedir. Bu numunelerin IR spektrumları incelendiğinde bentonite ait IR bandlarının yanısıra RhB molekülünden kaynaklanan alkil gruplarına, karboksil grubuna ve aromatik halkalara ait pikler gözlenmiştir. 2975, 2923 ve 2852 cm<sup>-1</sup>'de sırasıyla asimetric C-H gerilme ( $\nu_{as}CH_3$ ), asimetric C-H gerilme ( $\nu_{as}CH_2$ ) ve simetric C-H gerilme ( $\nu_sCH_2$ ) pikleri yer almaktadır. Aromatik halka (iskelet) gerilme pikleri 1530, 1467 ve 1414 cm<sup>-1</sup>'de, C-aril bağ titreşimi 1340 cm<sup>-1</sup>'de, C-H düzlem dışı eğilme ve aromatik C-H sallanma bandları ise sırasıyla 824 ve 683 cm<sup>-1</sup>'de görölmektedir. Bunlara ilaveten C=O gerilme bandı omuz şeklinde 1704 cm<sup>-1</sup>'de, C=N gerilme bandı 1648 cm<sup>-1</sup>'de ve C-O-C gerilme bandı ise 1245 cm<sup>-1</sup>'de yer almaktadır. Ayrıca halka gerilmesinden kaynaklanan 1591 cm<sup>-1</sup>'deki pike N-H eğilme titreşimi de katkıda bulunmaktadır.

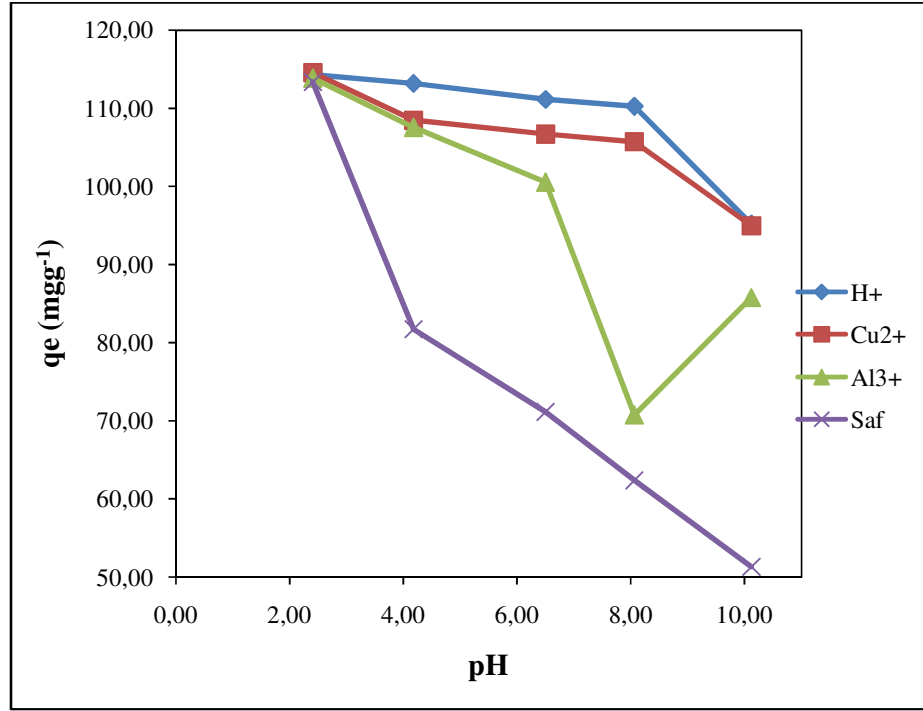


**Şekil 4.3.** RhB tutunmuş (a) Saf, (b) H<sup>+</sup>-, (c) Cu<sup>2+</sup>- ve (d) Al<sup>3+</sup>-bentonitlerin IR spektrumları

## **4.6. Ham ve Katyon Değiştirilmiş Bentonit Yüzeylerine RhB Tutunmasının İncelenmesi**

### **4.6.1. Bentonit yüzeylerine RhB tutunmasına pH'nın etkisi**

Çeşitli adsorbentler yüzeyine boyar madde tutunması çalışmalarında çözeltinin başlangıç pH değerleri hem boyar maddenin yapısını ve yükünü hem de adsorbentin yüzey yükünü değiştirdiğinden ötürü tutunmaya etki eden en önemli parametrelerdendir. Bu sebepten ötürü mevcut çalışmamızda 2,41, 4,18, 6,50, 8,06 ve 10,12 olmak üzere geniş aralıktaki beş farklı pH değerlerindeki boyar maddenin bentonit numuneleri üzerine tutunması incelenmiş ve numunelerin adsorpsiyon kapasitelerinin 25 °C'de pH ile değişimi Şekil 4.4.'de ve Tablo 4.7.'de gösterilmiştir. Buradaki verilerden bentonit yüzeyine RhB tutunmasının pH-bağımlı bir olay olduğu anlaşılmaktadır. Özellikle ham bentonit yüzeyine RhB tutunmasında pH artışıyla adsorpsiyon kapasitesi diğer üç numuneye nispeten hızlı bir şekilde azalmaktadır. Genel olarak bütün bentonit numuneleri pH=2,41'de en fazla adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler ve artan pH ile adsorpsiyon kapasiteleri azalmaktadır. Bu durum düşük pH'da negatif yüklü bentonit yüzeyi ile pozitif yüklü (pH<4) boyar madde molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşimle açıklanabilir. pH>4 olduğu ortamlarda ise boyada bulunan asidik gruplardan (COOH) protonun ayrılması kolaylaşmakta ve negatif yüklü boyar madde molekülleri oluşmaktadır (Gupta v.d, 2000; Gad ve El-Sayed, 2009). Bu oluşan negatif yüklü boyar madde molekülleri ile negatif yüklü bentonit yüzeyi arasındaki elektriksel itmelerden ötürü de numunelerinin adsorpsiyon kapasiteler azalmaktadır. Ayrıca bu durum pH<4 çözeltilerinde katyonik ve monomerik yapıya sahip olan RhB moleküllerinin kilin gözeneklerine kolaylıkla nüfus edebilmesi, fakat pH>4 çözeltilerinde ise zwitterionic yapıda bulunan RhB moleküllerinin dimer oluşumunu kolaylaştırarak kilin gözeneklerine girişini azaltmasıyla da açıklanabilir (Gad ve El-Sayed, 2009).



**Şekil 4.4.** RhB'nin saf, H<sup>+</sup>-, Cu<sup>2+</sup>- ve Al<sup>3+</sup>-bentonitlere 25 °C'deki adsorpsiyon miktarının pH' ile değişim grafiği

**Tablo 4.7.** RhB'nin saf, H<sup>+</sup>-, Cu<sup>2+</sup>- ve Al<sup>3+</sup>-bentonitlere 25 °C'deki adsorpsiyon miktarı

pH	Tutunan boyar madde miktarı (mg.g <sup>-1</sup> )			
	Saf bentonit	H <sup>+</sup> - bentonit	Cu <sup>2+</sup> - bentonit	Al <sup>3+</sup> - bentonit
2,41	113,38	114,29	114,54	113,85
4,18	81,72	113,29	108,46	107,53
6,50	71,14	111,13	106,59	100,53
8,06	62,38	110,24	105,70	70,74
10,12	51,30	95,14	94,98	85,77

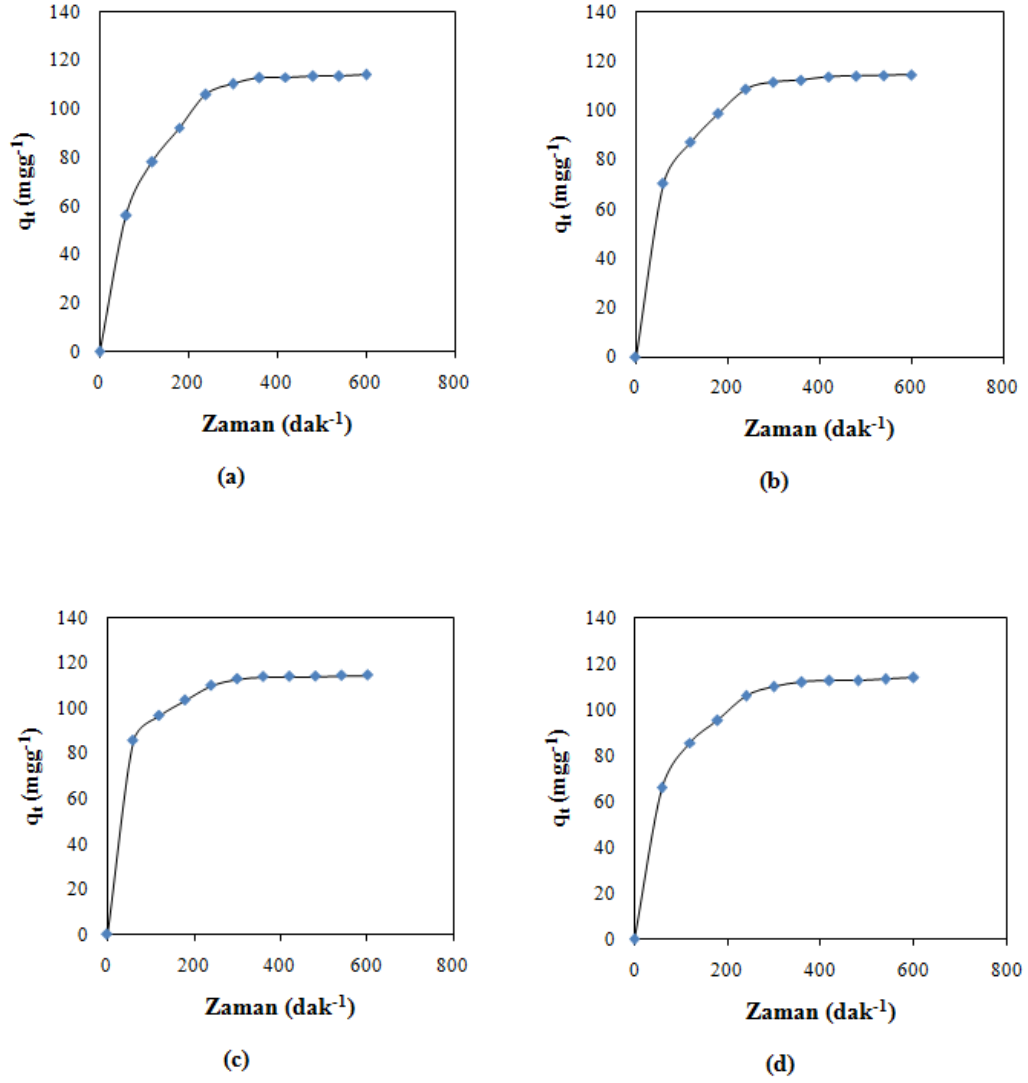
#### **4.6.2. Bentonit yüzeylerine RhB tutunmasına temas süresinin etkisi**

Gerek zamandan gerekse enerjiden tasarruf etmek için tutunma çalışmalarında adsorbent ile adsorplanan maddenin temas süresi önemli bir yere sahiptir. Şekil 4.5.'de görüldüğü gibi 25 °C'deki adsorpsiyon miktarları Cu-bentonitte ilk 150 dak'dan önce sürekli ve hızlı bir şekilde artmakta ve daha sonra ise adsorpsiyon hızı yavaşlamaktadır. Bu durum ham, H<sup>+</sup> ve Al<sup>3+</sup>-bentonitlerde ise ilk 200 dak içerisinde gerçekleşmektedir. Bu sürelerden sonra adsorbentin belli bir doygunluğa ulaşmasından ötürü değişim gözlenmemektedir. İlk temas sürelerinde bentonit numunelerinin boş yüzeyleri (aktif merkezleri) boyar maddeyi hızlı bir şekilde tutarken, adsorpsiyon ilerledikçe doluluk kesrinin artışı ve tutunan boyar maddeler arasındaki itmelerden ötürü adsorpsiyon hızı yavaşlamakta ve nihayetinde dengeye ulaşmaktadır.

#### **4.6.3. Bentonit yüzeylerine RhB tutunmasına başlangıç boyar madde derişimin ve sıcaklığın etkisi.**

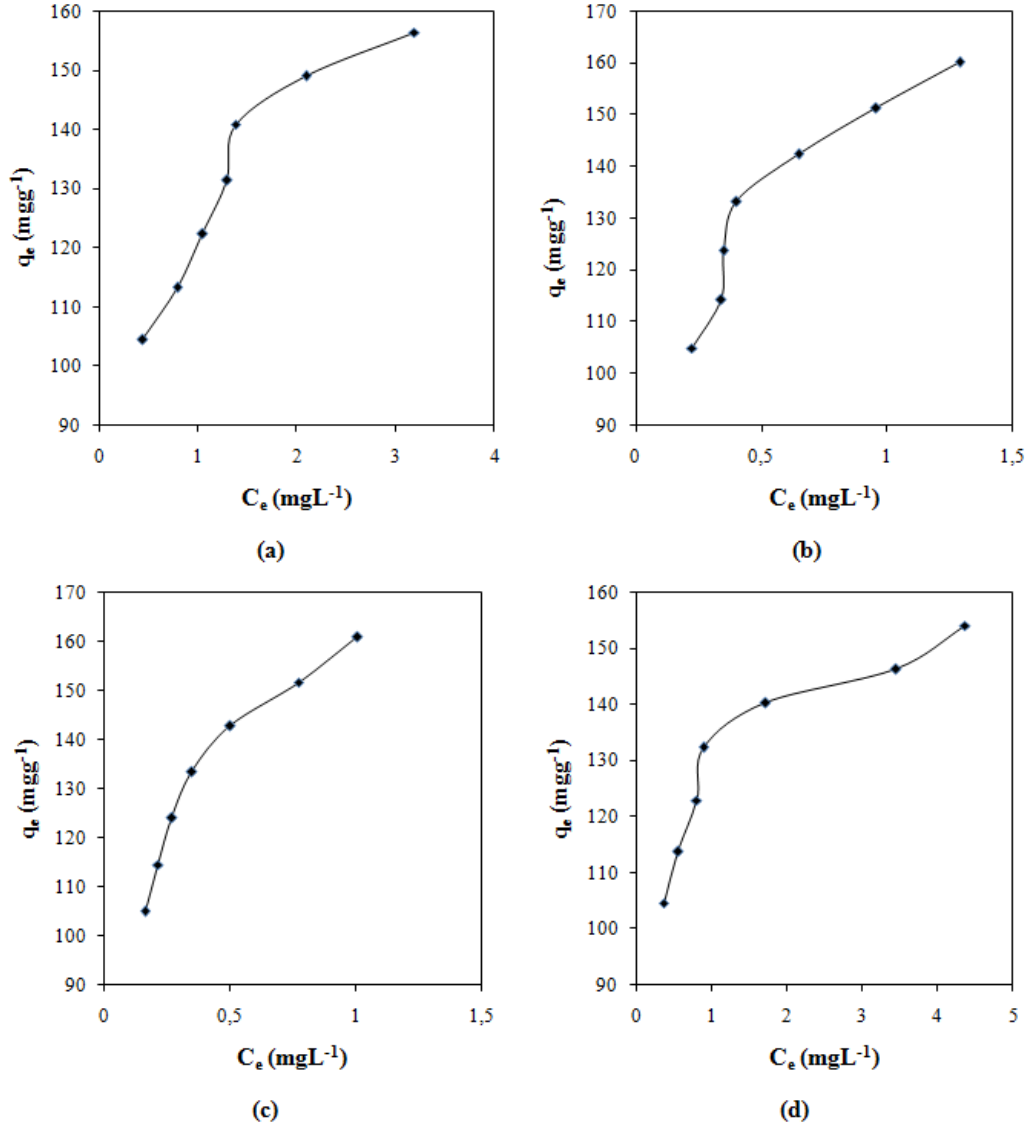
Ham, H<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> ve Al<sup>3+</sup>-bentonit yüzeylerine farklı sıcaklıklarda (25, 35 ve 45 °C) RhB boyar maddesinin tutunmasına ait izotermeler Şekil 4.6., 4.7., ve 4.8.'de verilmiştir. Boyar madde başlangıç derişimi artıkça tutunan madde miktarı ilk başlarda hızlı bir artış, sonra daha yavaş bir artış ve nihayetinde doygunluk göstermektedir. Bu durum başlangıçta boş adsorbent yüzeyindeki aktif merkezlere boyar maddenin kolaylıkla tutunabilmesi, ardından zamanla bu merkezlerin boyar maddeler ile işgal edilmesi ve dengeye ulaşmasıyla izah edilir.

Sıcaklık bentonit yüzeylerine sulu çözeltiden RhB adsorpsiyonunu önemli ölçüde etkilemektedir. Adsorpsiyon reaksiyonlarının sıcaklığa bağlılığı termodinamik büyüklükler hakkında önemli bilgiler de vermektedir. Bu çalışmada artan sıcaklıkla boyar maddenin dış ve iç difüzyon hızının artmasından ötürü adsorpsiyon miktarı da artmıştır. Ayrıca sıcaklıkla adsorpsiyondaki bu değişim adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu göstermektedir ve termodinamik büyüklüklerle uyum içerisindedir.

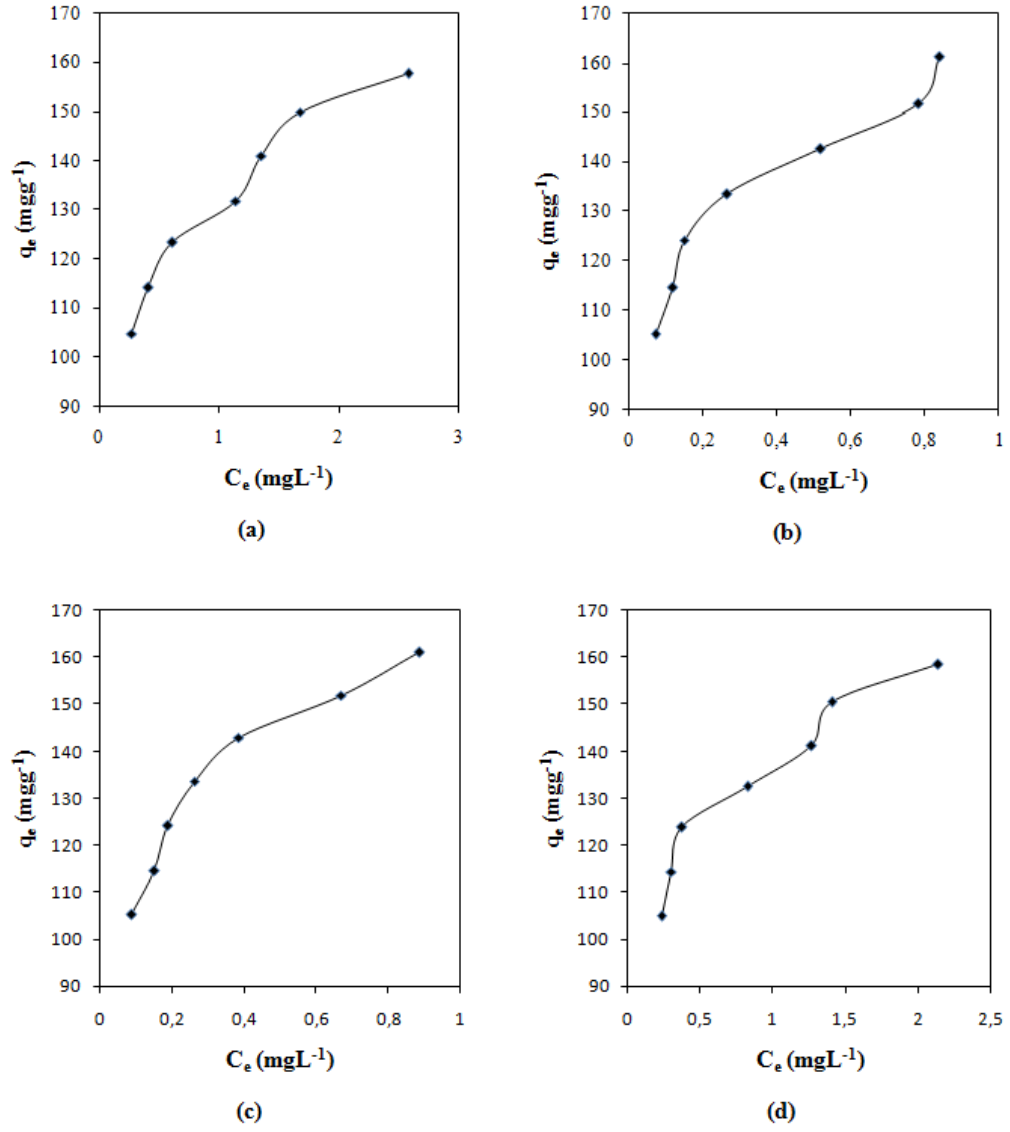


**Şekil 4.5.** RhB'nin (a) Saf, (b)  $H^+$ , (c)  $Cu^{2+}$ - ve (d)  $Al^{3+}$ -bentonitlere 25 °C'deki zamana göre adsorpsiyon miktarları

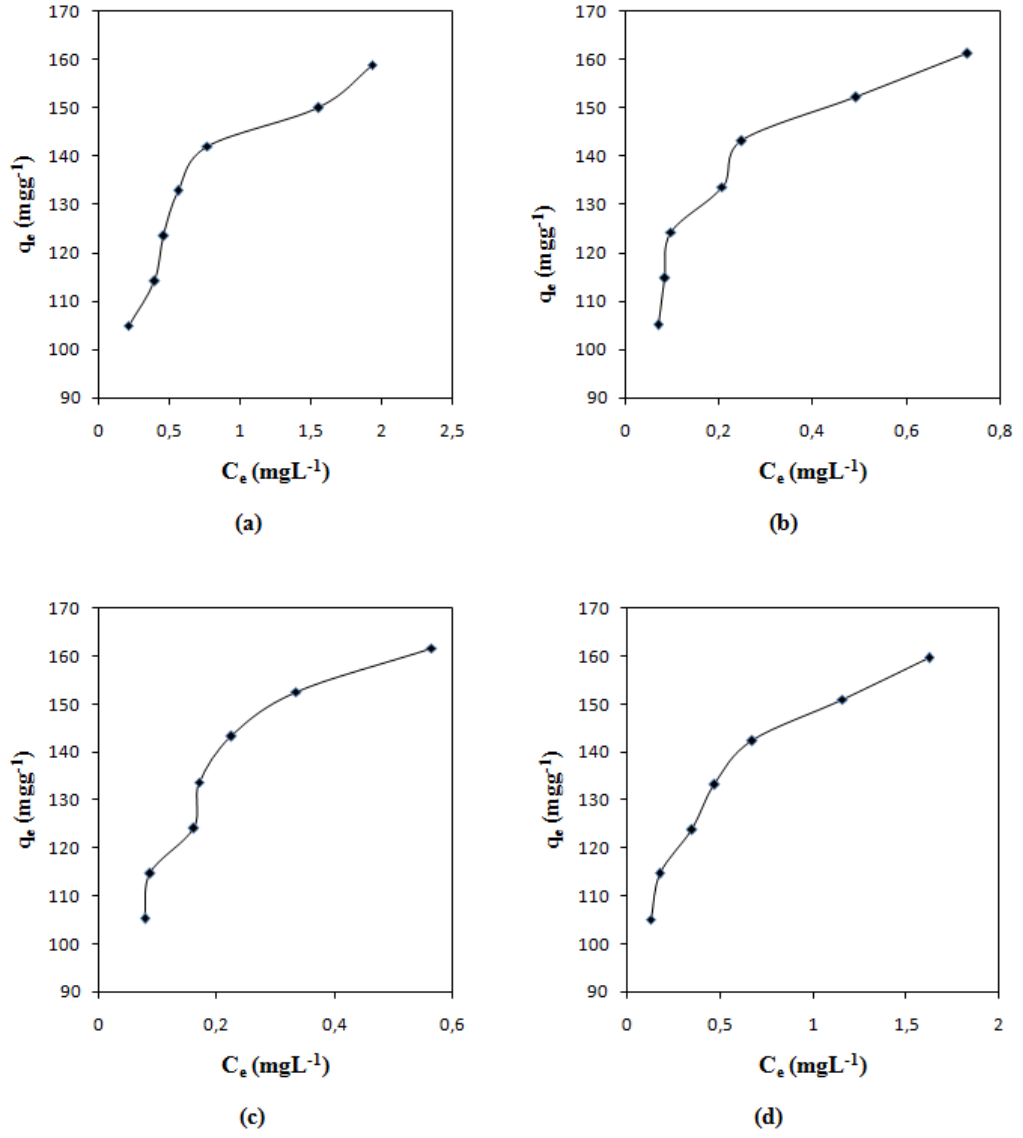




Şekil 4.6. (a) Saf, (b) H<sup>+</sup>, (c) Cu<sup>2+</sup>- ve (d) Al<sup>3+</sup>-bentonitlere RhB'nin tutunmasına ait 25 °C'deki adsorpsiyon izotermleri



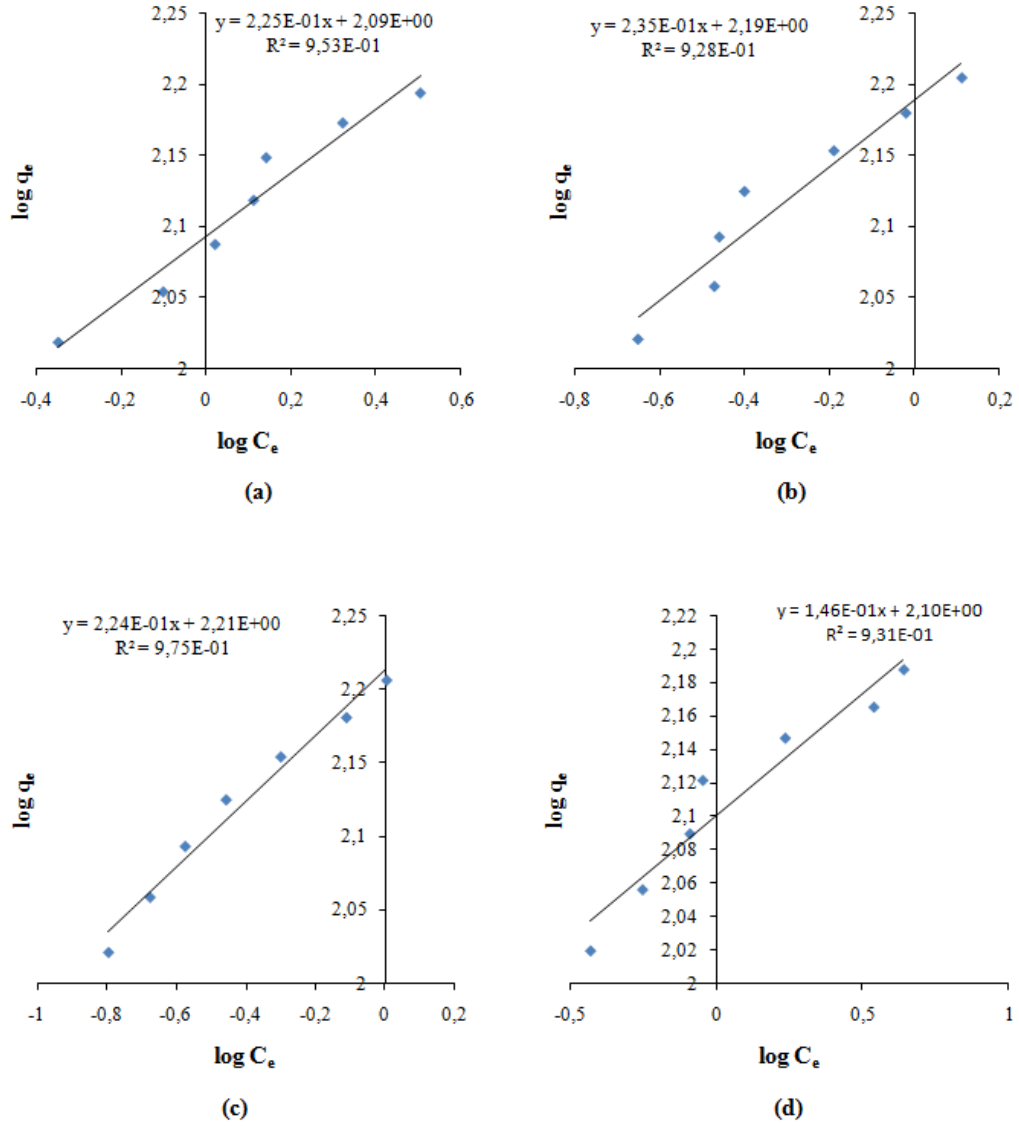
**Şekil 4.7.** (a) Saf, (b)  $\text{H}^+$ , (c)  $\text{Cu}^{2+}$ - ve (d)  $\text{Al}^{3+}$ -bentonitlere RhB'nin tutunmasına ait 35 °C'deki adsorpsiyon izotermleri



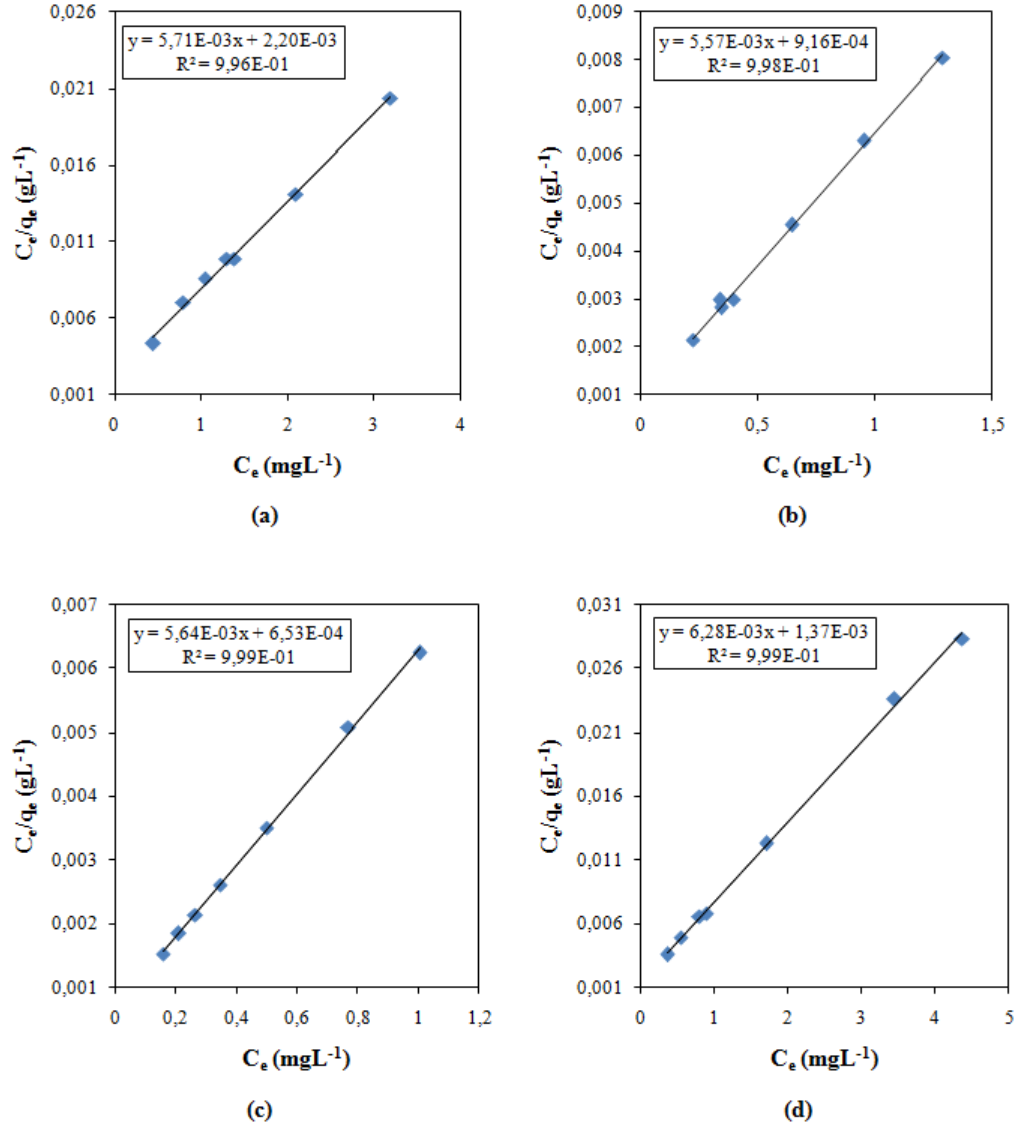
Şekil 4.8. (a) Saf, (b)  $\text{H}^+$ -, (c)  $\text{Cu}^{2+}$ - ve (d)  $\text{Al}^{3+}$ -bentonitlere RhB'nin tutunmasına ait 45 °C'deki adsorpsiyon izotermi

#### 4.6.4. Bentonit yüzeylerine RhB tutunmasına ait adsorpsiyon denge izotermi

Sulu çözülden adsorbent yüzeyine boyar madde tutunmasını tanımlamak için adsorpsiyon denge izotermi büyük öneme sahiptirler. Bu çalışmada sentezlenen bentonit numunelerinin adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi için Freundlich ve Langmuir izotermi kullanılmıştır. 25, 35 ve 45 °C’de elde edilen Freundlich ve Langmuir izotermi Şekil 4.9.-4.14. arasında ve elde edilen veriler Tablo 4.8.-4.10. arasında verilmiştir. Deneysel verilerin Freundlich ve uygulanmasıyla elde edilen korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) karşılaştırıldığında Langmuir izotermi korelasyon katsayılarının Freundlich izotermi korelasyon katsayılarından daha büyük olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum bentonit yüzeylerindeki aktif merkezlerin homojen dağılımından ötürü Langmuir izotermine daha iyi uymasıyla açıklanabilir. Çünkü Langmuir izotermi adsorbent yüzeyinin homojen olduğunu kabul eder. Buna ilaveten boyutsuz ayırma faktörü veya denge parametresi olarak adlandırılan  $R_L$ ’ye göre Langmuir izotermi özelliği açıklanabilir (Hall v.d., 1966).  $R_L=1/(1+bC_0)$ ’dir ve burada b; Langmuir adsorpsiyon sabiti ( $Lmg^{-1}$ ) ve  $C_0$ ; başlangıç konsantrasyonudur ( $mgL^{-1}$ ).  $R_L>1,0$  ise adsorpsiyon tipi uyumsuz,  $R_L=1,0$  ise çizgisel,  $0<R_L<1,0$  ise uygun ve  $R_L=0$  ise tersinmezdir. Elde edilen  $R_L$  değerleri  $0<R_L<1,0$  koşulunu sağladığından ötürü rhodamine B boyar maddesinin adsorpsiyonu için ham ve modifiye edilmiş bentonitlerin uygun bir adsorbent olduğu söylenebilir. Ayrıca sıcaklık değişimleri ile  $q_m$  değerleri düzenli olarak değişmez iken, b değerleri artan sıcaklıkla artmaktadır. Freundlich izoterm modelinin parametreleri incelendiğinde ise adsorpsiyon kapasitesini ifade eden  $K_f$  değerlerinin artan sıcaklık ile arttığı tespit edilmiştir. Freundlich sabiti olan n, yüzey heterojenitesinin ve adsorpsiyon yoğunluğunun bir ölçüsüdür ve  $1/n$  değeri ne kadar sıfıra yaklaşırsa yüzey heterojenitesi o kadar artar. Çalışmada n değerlerinin 1’den büyük olması çalışılan ve daha üstündeki konsantrasyonlar için uygun olduğunu göstermektedir (Eren, v.d., 2010).



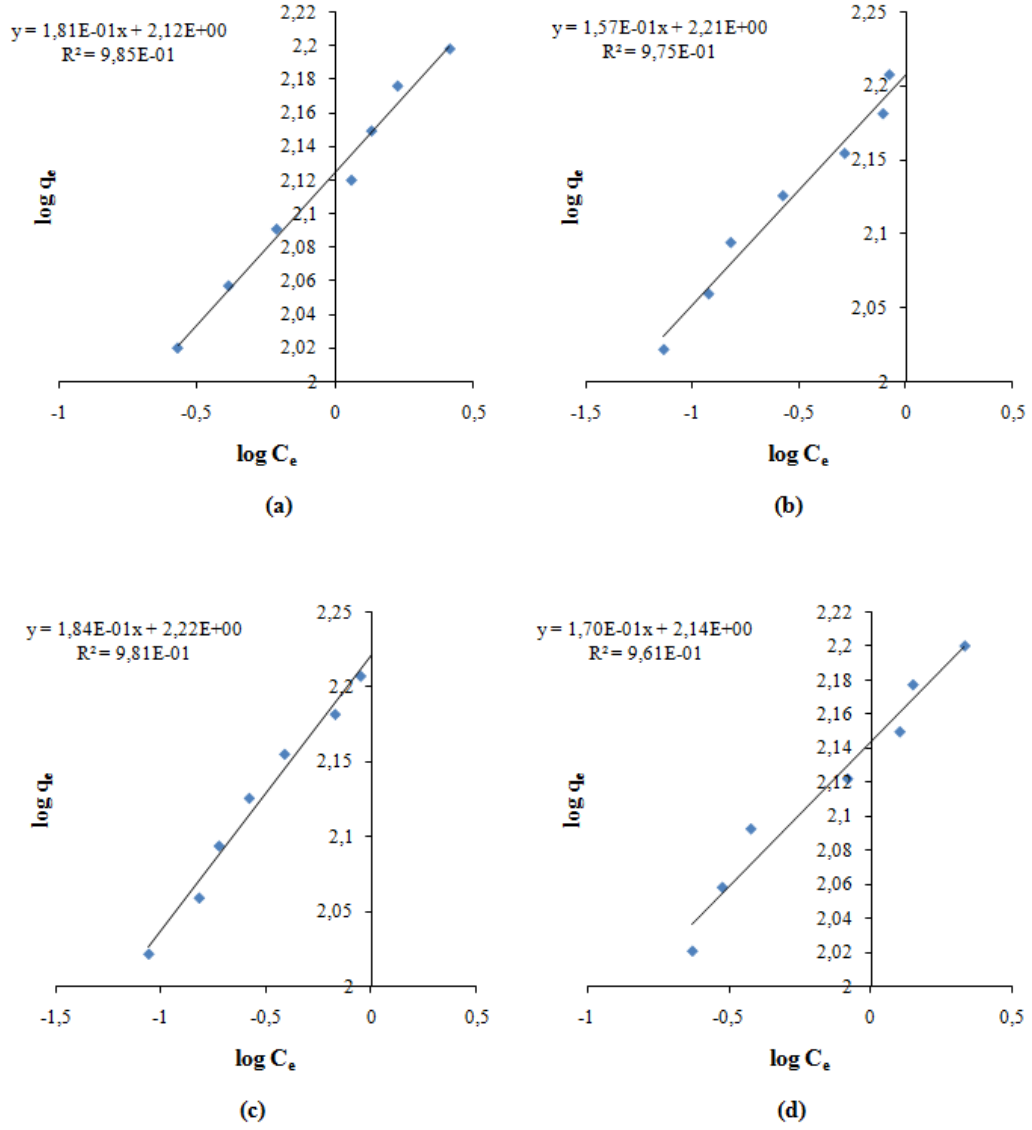
**Şekil 4.9.** (a) Saf, (b)  $H^+$ -, (c)  $Cu^{2+}$ - ve (d)  $Al^{3+}$ -bentonitlere RhB'nin tutunmasına ait 25 °C'deki Freundlich adsorpsiyon izotermi



**Şekil 4.10.** (a) Saf, (b)  $\text{H}^+$ , (c)  $\text{Cu}^{2+}$ - ve (d)  $\text{Al}^{3+}$ -bentonitlere RhB'nin tutunmasına ait 25 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izotermi

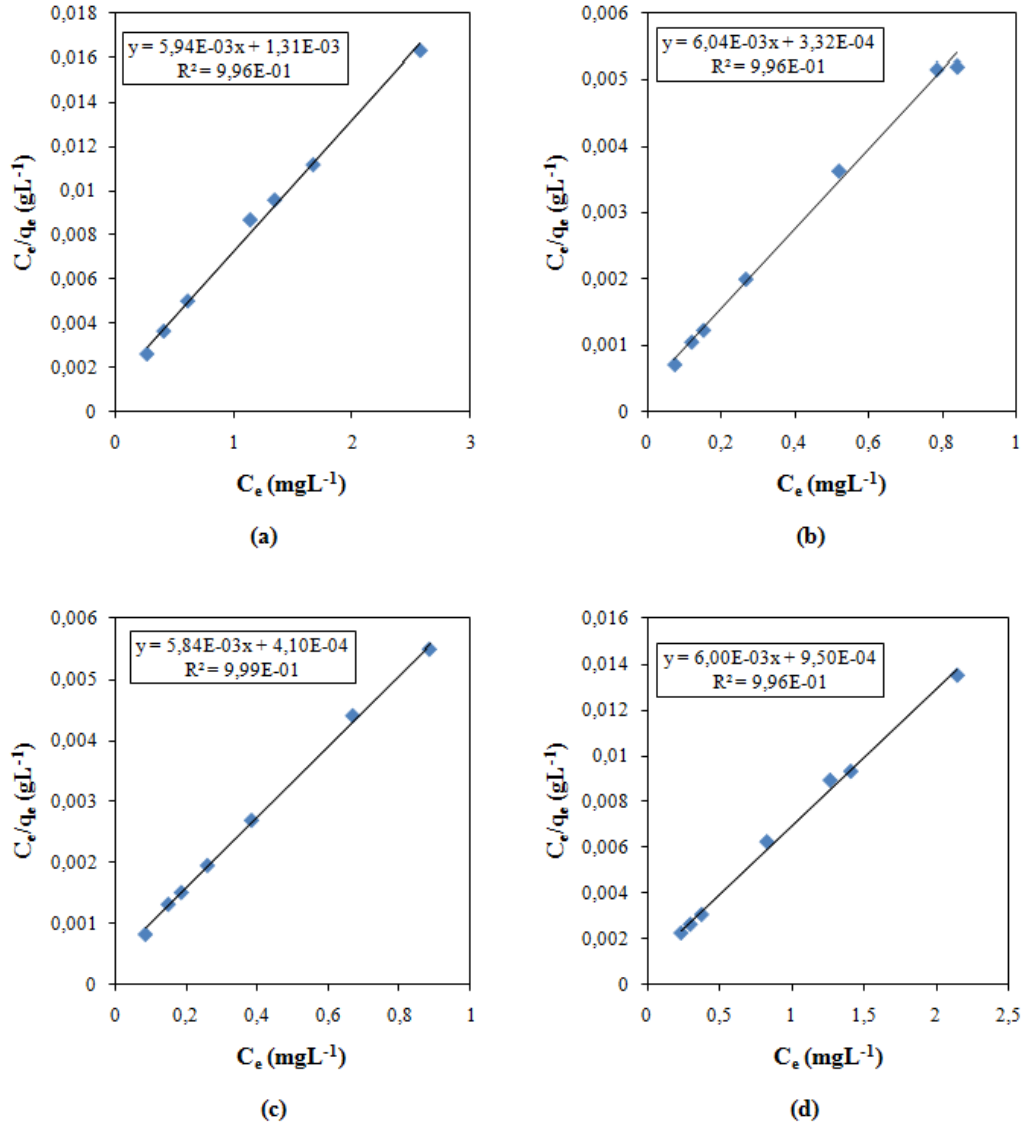
**Tablo 4.8.** Saf, H<sup>+</sup>-, Cu<sup>2+</sup>- ve Al<sup>3+</sup>-bentonitlere RhB'nin tutunmasına ait 25 °C'deki Freundlich ve Langmuir verileri

	Saf bentonit	H <sup>+</sup> -bentonit	Cu <sup>2+</sup> -bentonit	Al <sup>3+</sup> -bentonit
q <sub>m</sub> (m <sub>g</sub> g <sup>-1</sup> )	175,13	179,53	177,30	159,24
b (Lm <sub>g</sub> <sup>-1</sup> )	2,60	6,08	8,64	4,58
R <sup>2</sup> (Langmuir)	0,996	0,998	0,999	0,999
K <sub>f</sub> (m <sub>g</sub> g <sup>-1</sup> )	123,03	154,88	162,18	125,89
n	4,44	4,25	4,46	6,85
R <sup>2</sup> (Freundlich)	0,953	0,928	0,975	0,931



Şekil 4.11. (a) Saf, (b)  $H^+$ , (c)  $Cu^{2+}$ - ve (d)  $Al^{3+}$ -bentonitlere RhB'nin tutunmasına ait 35 °C'deki Freundlich adsorpsiyon izotermleri

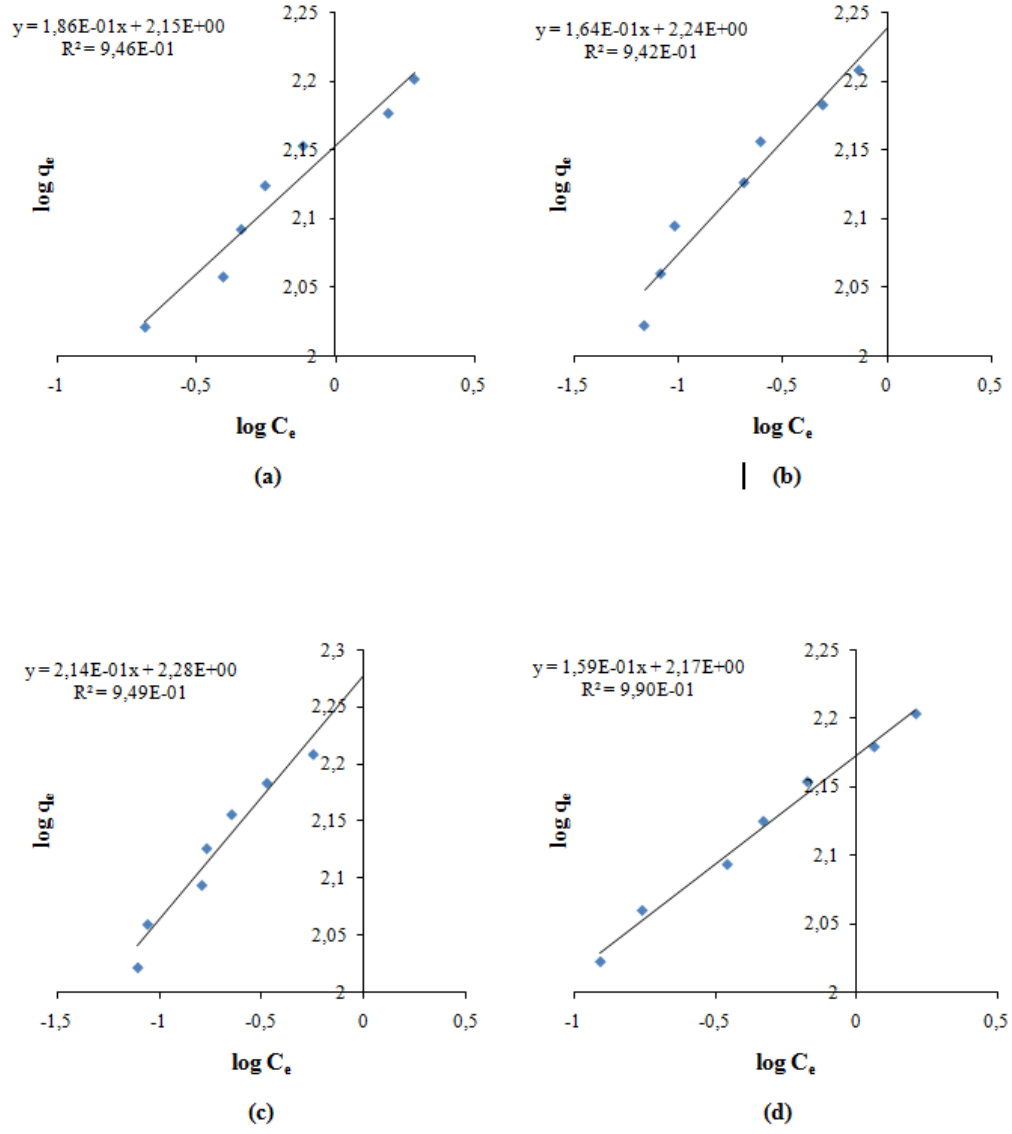




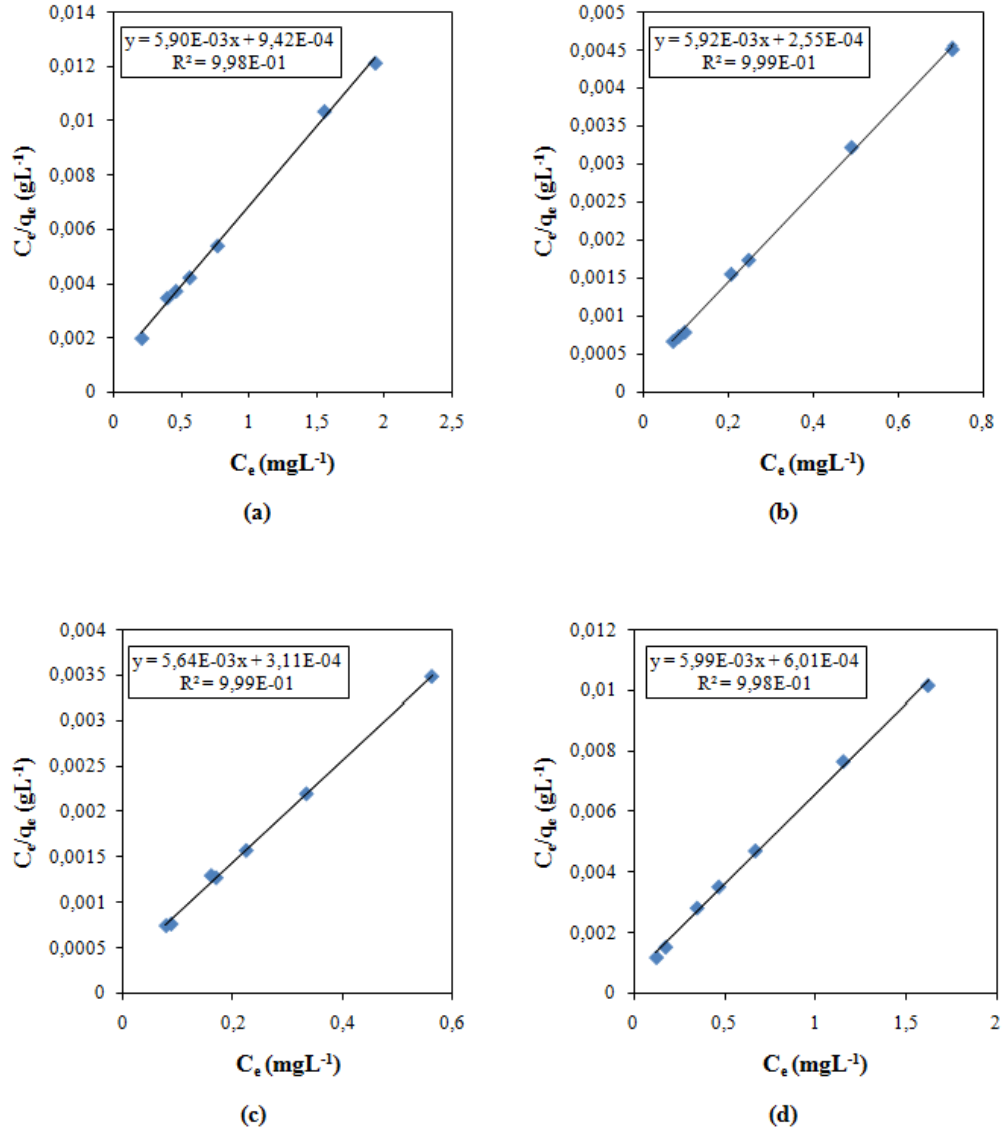
Şekil 4.12. (a) Saf, (b) H<sup>+</sup>, (c) Cu<sup>2+</sup>- ve (d) Al<sup>3+</sup>-bentonitlere RhB'nin tutunmasına ait 35 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izotermleri

**Tablo 4.9.** Saf, H<sup>+</sup>-, Cu<sup>2+</sup>- ve Al<sup>3+</sup>-bentonitlere RhB'nin tutunmasına ait 35 °C'deki Freundlich ve Langmuir verileri

	Saf bentonit	H <sup>+</sup> -bentonit	Cu <sup>2+</sup> -bentonit	Al <sup>3+</sup> -bentonit
q <sub>m</sub> (m <sub>g</sub> g <sup>-1</sup> )	168,35	165,56	171,23	166,67
b (Lm <sub>g</sub> <sup>-1</sup> )	4,53	18,19	14,24	6,32
R <sup>2</sup> (Langmuir)	0,996	0,996	0,999	0,996
K <sub>f</sub> (m <sub>g</sub> g <sup>-1</sup> )	131,83	162,18	165,96	138,04
n	5,52	6,37	5,43	5,88
R <sup>2</sup> (Freundlich)	0,985	0,975	0,981	0,961



Şekil 4.13. (a) Saf, (b)  $H^+$ , (c)  $Cu^{2+}$ - ve (d)  $Al^{3+}$ -bentonitlere RhB'nin tutunmasına ait 45 °C'deki Freundlich adsorpsiyon izotermi



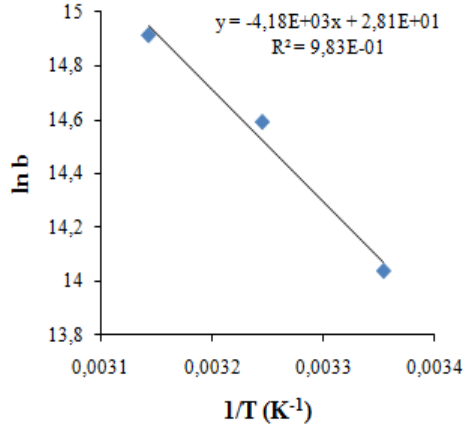
**Şekil 4.14.** (a) Saf, (b)  $H^+$ , (c)  $Cu^{2+}$ - ve (d)  $Al^{3+}$ -bentonitlere RhB'nin tutunmasına ait 45 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izotermleri

**Tablo 4.10.** Saf, H<sup>+</sup>-, Cu<sup>2+</sup>- ve Al<sup>3+</sup>-bentonitlere RhB'nin tutunmasına ait 45 °C'deki Freundlich ve Langmuir verileri

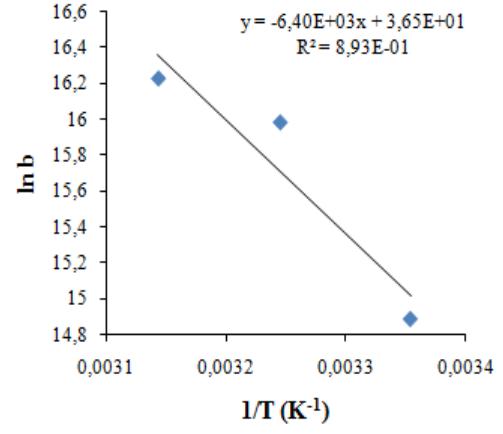
	Saf bentonit	H <sup>+</sup> -bentonit	Cu <sup>2+</sup> -bentonit	Al <sup>3+</sup> -bentonit
q <sub>m</sub> (mgg <sup>-1</sup> )	169,49	168,92	177,30	166,94
b (Lmg <sup>-1</sup> )	6,26	23,22	18,14	9,97
R <sup>2</sup> (Langmuir)	0,998	0,999	0,999	0,998
K <sub>f</sub> (mgg <sup>-1</sup> )	141,25	173,78	190,55	147,91
n	5,38	6,10	4,67	6,29
R <sup>2</sup> (Freundlich)	0,946	0,942	0,949	0,990

#### 4.6.5. Bentonit yüzeylerine RhB tutunmasına ait termodinamik veriler

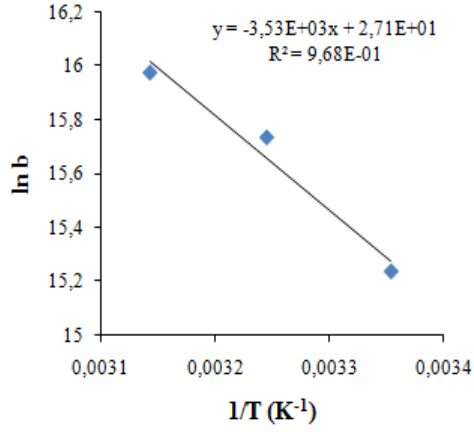
Langmuir adsorpsiyon izotermelerinden elde edilen b sabitleri ve deneysel sıcaklıklar kullanılarak ln b'ye karşı 1/T eğrilerinden (Şekil 4.15.) faydalanarak termodinamik parametrelerin hesaplanan sayısal değerleri Tablo 4.11.'de verilmiştir. Tutunma sonrasında belirlenen eksi ΔG değerleri tutunma işleminin çalışılan sıcaklıklar için termodinamik olarak gerçekleşebilirliğini göstermektedir. Belirlenen artı ΔH değerleri, tutunma işleminin özünde ısı-alan olduğunu ve artan sıcaklık ile arttığını göstermektedir. Ham ve işlem görmüş bentonit yüzeyleri için belirlenen artı entropi değerleri ise RhB tutunmasıyla yüzeyde düzenliliğin artmasına neden olduğunu göstermektedir. Ham ve işlem görmüş bentonit numunelerinin termodinamik büyüklükleri arasındaki farklılıklar bentonit ile RhB etkileşiminde değişken termodinamik ortamların etkili olduğuna işaret eder.



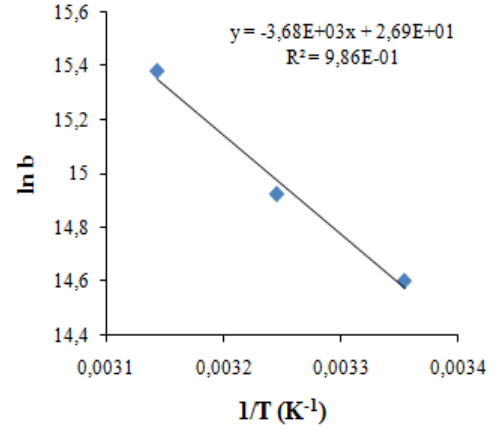
(a)



(b)



(c)



(d)

**Şekil 4.15.** Termodinamik hesaplamalar için  $\ln b$ - $1/T$  eğrileri ((a) Saf, (b) H<sup>+</sup>, (c) Cu<sup>2+</sup>- ve (d) Al<sup>3+</sup>-bentonit)

**Tablo 4.11.** Saf, H<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>- ve Al<sup>3+</sup>-bentonitlere RhB'nin tutunmasına ait 25, 35 ve 45 °C'deki termodinamik veriler

Numune	$\Delta H$ (kj mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (j mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kj mol <sup>-1</sup> )			R <sup>2</sup>
			25 °C	35 °C	45 °C	
Saf Bent.	34,75	233,62	-34,79	-37,38	-39,45	0,983
H <sup>+</sup> -Bent.	53,21	303,46	-36,90	-40,94	-42,92	0,893
Cu <sup>2+</sup> -Bent.	29,35	225,31	-37,77	-40,31	-42,26	0,968
Al <sup>3+</sup> -Bent.	30,60	223,65	-36,19	-38,23	-40,68	0,986

#### 4.6.6. Bentonit yüzeylerine RhB tutunmasına ait tutunma kinetikleri

Deneysel veriler yalancı-birinci derece ve yalancı-ikinci derece modellere uygulanarak RhB türlerinin ham ve işlenmiş bentonitler üzerindeki tutunma kinetikleri incelenmiştir.

Largergen modeli kullanılarak yalancı-birinci derece hız kinetiği için aşağıdaki eşitlikler türetilmiştir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4.1)$$

burada  $q_e$  ve  $q_t$  dengede kil yüzeyine tutunan boyarmaddenin miktarı (mmol g<sup>-1</sup>),  $t$  zaman (dak) ve  $k_1$  hız sabiti (dak<sup>-1</sup>)'dir. (4.1) no'lu eşitlikte sınır şartları olarak  $t=0$  ve  $q_t=0$ 'dan  $t=t$  ve  $q_e=q_t$ 'ye integrali alınırsa

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (4.2)$$

$\log(q_e - q_t)$ 'ye karşı  $t$  grafiğinin eğiminden hız sabiti  $k_1$  bulunur (Şekil 4.16).

Tutunma verileri yalancı-ikinci dereceden hız modeli kullanılarak da analiz edilebilir.

$$\frac{dq_e}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4.3)$$

burada  $k_2$  yalancı-ikinci derece hız sabitidir (g/mmol dak). (4.3) no'lu eşitlik için  $t=0$  ve  $q_t=0$ 'dan  $t=t$  ve  $q_e=q_t$ 'ye sınır şartları uygulanarak integral alınırsa

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}} \quad (4.4)$$

(4.4) no'lu eşitliğin doğrusal şekli

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.5)$$

Eğer başlangıç tutunma hızı,

$$h = k_2 q_e^2 \text{ ise} \quad (4.6)$$

(4.4) ve (4.5) no'lu eşitliklerden (4.7) ve (4.8) no'lu eşitlikler elde edilir,

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{h} + \frac{1}{q_e}} \quad (4.7)$$



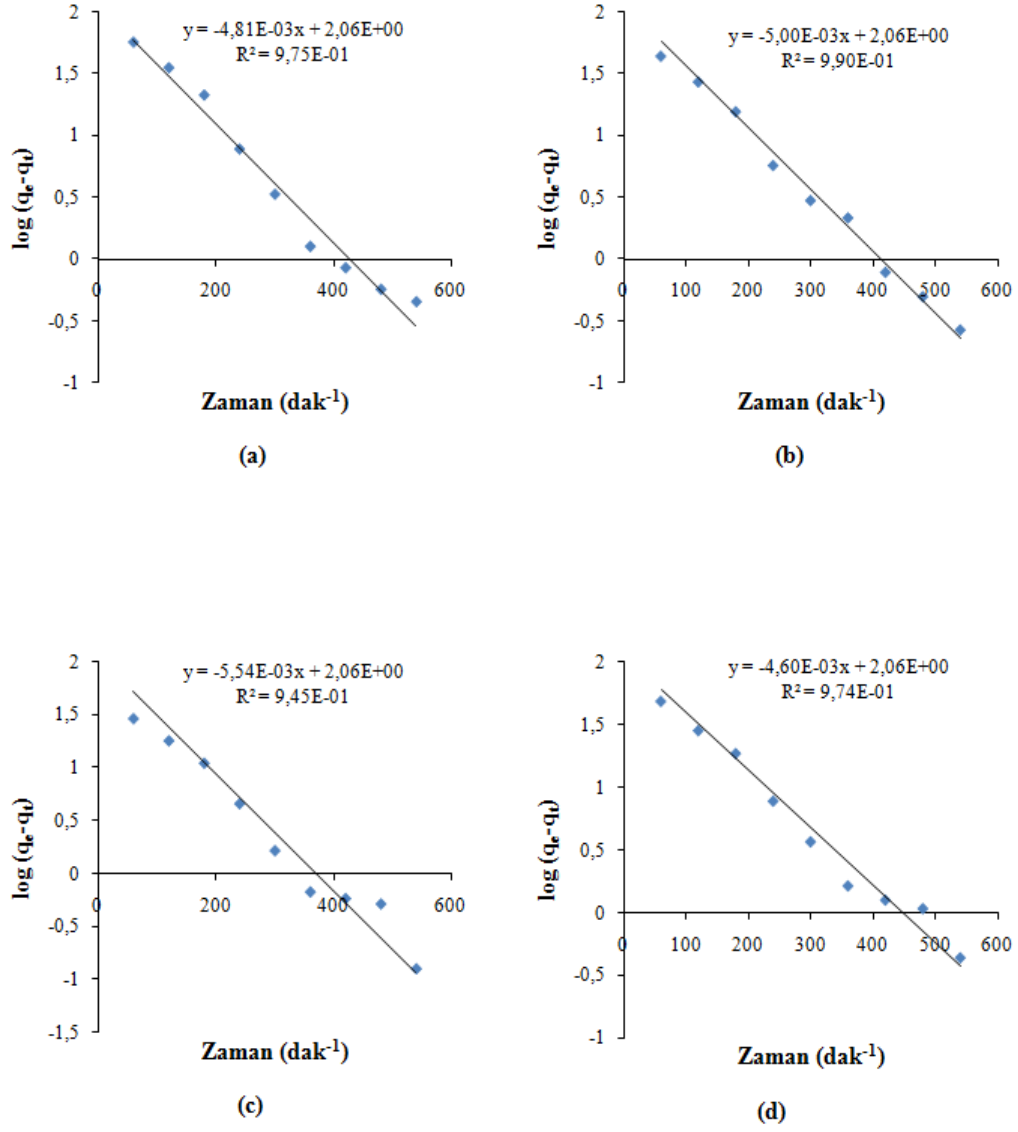
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.8)$$

(4.8) no'lu eşitlik kullanılarak  $t/q_t$ 'ye karşı  $t$  çizilirse eğimden  $h$  ve  $k_2$  bulunabilir (Şekil 4.17.). Yalancı-ikinci derece tutunma için hesaplanan  $k_2$  sabitlerinin değerleri Tablo 4.12.'de sunulmuştur.

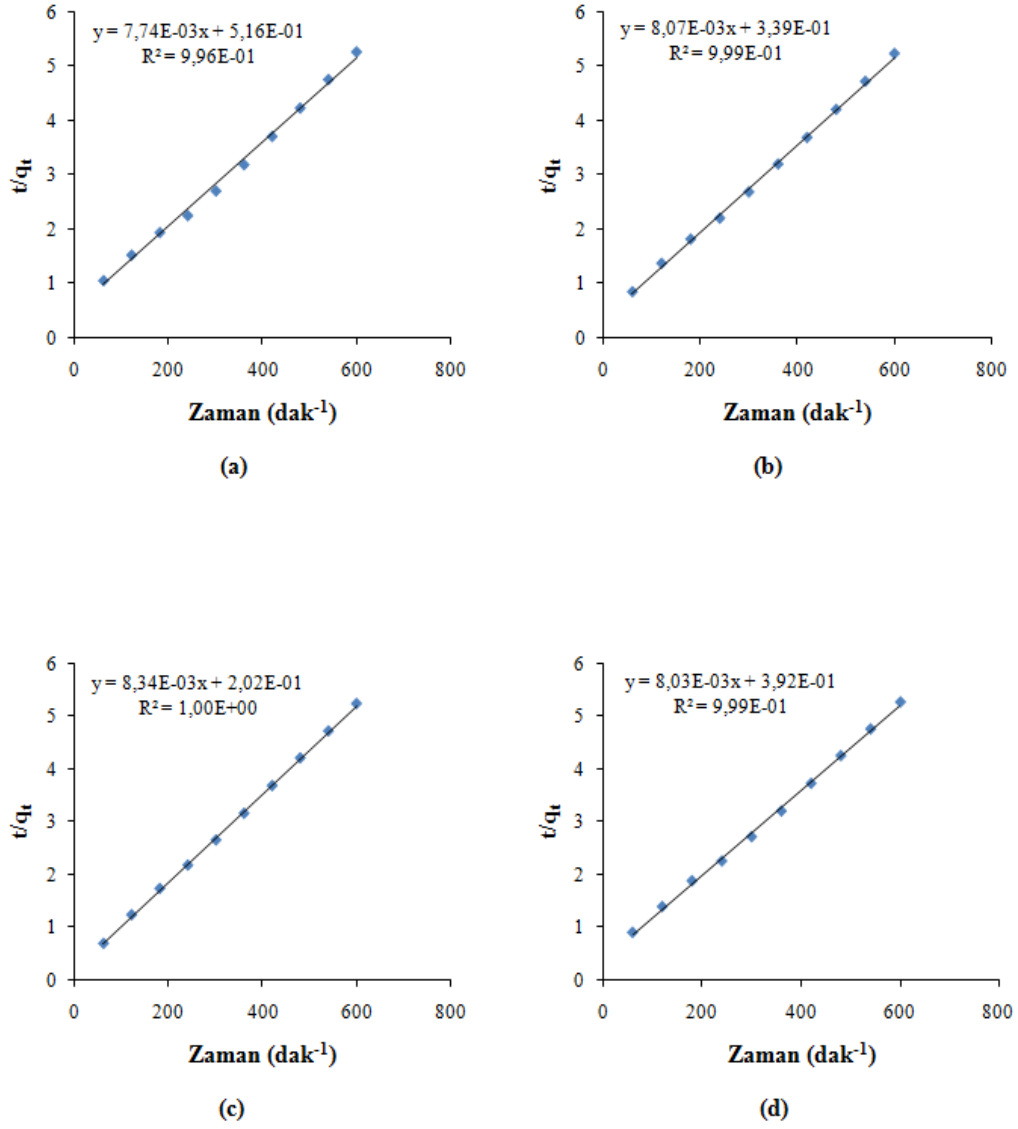
Hem yalancı-birinci derece hem de yalancı-ikinci derece tutunmalar için hesaplanan korelasyon katsayıları Tablo 4.12.'de verilmiştir. Yalancı-ikinci derece tutunmalar için hesaplanan korelasyon katsayılarının yalancı birinci derece için hesaplanan korelasyon katsayılarından büyük olması bentonit yüzeylerine RhB adsorpsiyon prosesi için yalancı-ikinci derece kinetik eşitliğin uygulanabilirliğini göstermektedir.

**Tablo 4.12.** Saf, H<sup>+</sup>-, Cu<sup>2+</sup>- ve Al<sup>3+</sup>-bentonitlere RhB'nin tutunmasına ait yalancı I. dereceden ve yalancı II. dereceden kinetik verileri

Numune	Yalancı I. derece		Yalancı II. derece	
	$k_1$ ( $\times 10^2$ dak <sup>-1</sup> )	$R_1^2$	$k_2$ ( $\times 10^4$ g mg <sup>-1</sup> dak <sup>-1</sup> )	$R_2^2$
Saf bentonit	1,11	0,975	1,16	0,996
H <sup>+</sup> -bentonit	1,15	0,990	1,92	0,999
Cu <sup>2+</sup> -bentonit	1,28	0,945	3,44	1,00
Al <sup>3+</sup> -bentonit	1,06	0,974	1,64	0,990



Şekil 4.16. (a) Saf, (b)  $H^+$ , (c)  $Cu^{2+}$ - ve (d)  $Al^{3+}$ -bentonitlere RhB adsorpsiyonu için 25 °C'deki yalancı birinci dereceden kinetik eğrileri



Şekil 4.17. (a) Saf, (b)  $H^+$ , (c)  $Cu^{2+}$ - ve (d)  $Al^{3+}$ -bentonitlere RhB adsorpsiyonu için 25 °C'deki yalancı ikinci dereceden kinetik eğrileri

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

### 5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada, öncelikle ham ve çeşitli katyon değiştirilmiş bentonit numunelerinin yapıları XRPD, FTIR ve termik analiz (TG, DTG ve DTA) yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Ardından bentonit yüzeylerinin tutma özelliklerini ortaya koymak üzere ham ve işlem görmüş bentonit dağılımlarındaki kristal morunun ( $CV^+$ ) tutunma davranışı incelenmiştir.

Ham Ünye bentonitin X-ışınları toz kırınım desenlerinden ana montmorilonit bileşenini teyit eden 15,60, 5,04, 4,48, 2,58 ve 1,50 Å'lük uzaklığa sahip pikler ve 4,07, 2,99 ve 2,51 Å'de kil dışı mineral olan kristobalitin kırınımına karşılık gelen pikler gözlenmiştir. Ayrıca montmorilonite ait  $d_{001}$  pikinin değerinden tabakalar arasında  $Ca^{2+}$  katyonlarının bulunduğunu tespit edilmiştir. Katyon değiştirilmiş killerin  $d_{001}$  uzaklıklarının ise 12,95-14,97 Å arasında değiştiği belirlenmiştir.

Ham bentonit numunesinin ATR spektrumunda karşılık gelen titreşim pikleri ve dalga sayıları da detaylı olarak aydınlatılmıştır. Katyon değiştirilmiş bentonitlerde genel olarak tabakalar arasındaki katyonların yer değiştirilmesi, kilin IR spektrumlarında bariz değişiklikler sebep olmadığı belirlenmiştir. Sadece H-bentonitte az da olsa asidin etkisiyle  $AlAlOH$  ve  $Si-O-Si$  gerilme piklerinin konumlarında farklılık arz ettiği tespit edilmiştir. RhB ile etkileştirilmiş ham ve katyon değiştirilmiş bentonit numunelerinin IR spektrumları incelendiğinde ise bentonite ait IR bandlarının yanı sıra RhB molekülünden kaynaklanan alkil gruplarına, karboksil grubuna ve aromatik halkalara ait pikler gözlenmiştir.

Kil minerallerinin termik analiz eğrilerinde genelde düşük sıcaklıklarda su kaybı, onu izleyen yüksek sıcaklıklarda hidroksil kaybı ve sonra da faz dönüşüm olayları olduğu tespit edilmiştir. Bunlara ilaveten kilde bulunan kil dışı bileşenler ve safsızlıklar da termik bozunmaya uğradığı görülmüştür.

Adsorpsiyon çalışmalarında, bentonit yüzeyine RhB boyar maddesinin tutunması pH, temas süresi, madde derişimi ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon denge çalışmalarında Freundlich ve Langmuir izotermi kullanılmıştır. Ayrıca adsorpsiyon termodinamiği ve kinetiği incelenmiştir.

Ham ve katyon değiştirilmiş bentonit yüzeylerine RhB tutunmasında pH artışıyla adsorpsiyon kapasitelerinin hızlı bir şekilde azaldığı ve bütün bentonit numunelerinin pH=2,41'de en fazla adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir.

Numunelerin adsorpsiyon kapasitelerinin ilk 200 dak'dan önce sürekli ve hızlı bir şekilde arttığı ve daha sonra ise adsorpsiyon hızının yavaşlayarak doygunluğa ulaştığı tespit edilmiştir.

Adsorpsiyon reaksiyonlarının artan başlangıç boyar madde derişimi ve artan sıcaklıkla boyar maddenin dış ve iç difüzyon hızının artmasından ötürü adsorpsiyon miktarının arttığı gözlenmiştir.

Deneysel verilerin Freundlich ve uygulanmasıyla elde edilen korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) karşılaştırıldığında Langmuir izotermi korelasyon katsayılarının Freundlich izotermi korelasyon katsayılarından daha büyük olduğu gözlenmiştir. Bu durum deneysel verilerin Langmuir adsorpsiyon izotermine daha iyi uymasıyla açıklanmıştır. Ayrıca  $R_L$  değerleri  $0 < R_L < 1,0$  koşulunu sağladığından ötürü rhodamine B boyar maddesinin adsorpsiyonu için ham ve modifiye edilmiş bentonitlerin uygun bir adsorbent olduğu belirlenmiştir.

Hesaplanan artı  $\Delta H$  ve eksi  $\Delta G$  değerleri sırasıyla tutunma işleminin ısı-alan olduğunu ve çalışılan sıcaklıklar için termodinamik olarak istemli olduğunu göstermiştir.

Deneysel verilerin yalancı ikinci-derece kinetik hız eşitliği ile uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir.

## 5.2. Öneriler

1. Ham ve geliştirilmiş bu bentonitlere diğer boyar maddelerin adsorpsiyonu çalışılabilir.
2. Farklı modifiye edilmiş (sütunlanmış veya aktive edilmiş) bentonitlere RhB adsorpsiyonu çalışılarak elde edilen bulgular bu çalışma ile karşılaştırılarak değerlendirilebilir.
3. Çalışmadaki ham ve modifiye edilmiş bentonitler tekstil ve ağır metal atık sularının arıtılmasında değerlendirilebilir.
4. RhB tutunmuş bu killerin yangın önleyici özellikleri çalışılabilir.
5. Ham ve işlenmiş killerin özellikleri ESR, SEM ve diğer bazı spektroskopik teknikler kullanılarak çalışılabilir.
6. Bakır gibi ağır-metallerin kil tabakalarına yerleşim biçimleri ESR spektroskopisi kullanılarak çalışılabilir.
7. Katyon değiştirilmiş killerdeki yapısal ve çift-özellikli yük merkezlerinde oluşan değişimler EXAFS metoduyla incelenebilir.
8. İşlem görmüş killerdeki öz-yapı sabitleri bilgisayar programları kullanılarak hesaplanabilir.
9. Bentonitlerin katı destek ve katalizör maddesi olarak kullanımı araştırılabilir.

## 6. KAYNAKLAR

Annadurai, G., Juang, R.S., Lee, D.J., “Adsorption of rhodamine 6G from aqueous solutions on activated carbon”, *J. Environ. Sci. Health.*, 36 (5): 715-725 (2001).

Argast, S., “Expandable sepiolite from ninetyeast ridge, Indian ocean”, *Clays Clay Miner.*, 37: 371-376 (1989).

Avena, M. J., Valenti, L, Pfaffen, V., De Pauli, C. P., “Methylene Blue dimerization does not interfere in surface-area measurements of kaolinite and soils”. *Clays Clay Miner.*, 49: 168-173 (2001).

Borisover, M., Graber, E. R., Bercovich, F., Gerstl, Z., “Suitability of dye-clay complexes for removal of non-ionic organic compounds from aqueous solutions”, *Chemosphere*, 44: 1033-1040 (2001).

Caglar, B., Afsin, B., Tabak, A., Eren, E., “Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement”, *Chem. Eng. Journal* 149: 242-248 (2009).

Chattopadhyay, S., Traina, S.J., “Spectroscopic study of sorption of nitrogen heterocyclic compounds on phyllosilicates”, *Langmuir*, 15: 1634-1639 (1999).

Chipera, S.J., Bish, D.L., “Baseline studies of the clay minerals society source clays: powder x-ray diffraction analyses”, *Clays Clay Miner.*, 49 (5): 398-409 (2001).

Cik, G., Bujdakova, H., Sersen, F., “Study of fungicidal and antibacterial effect of the Cu(II)-complexes of thiophene oligomers synthesized in ZSM-5 zeolite channels”, *Chemosphere*, 44: 313-319 (2001).

Cione, A. P. P., Neumann, M. G., Gessner, F., „Time-dependent spectrophotometric study of the interaction of basic dyes with clays III. Mixed dye aggregates on swy-1 and laponite”, *J. Colloid Inter. Sci.*, 198: 106-112 (1998).

Cione, A. P. P., Schmitt, C. C., Neumann, M. G., Gessner, F., “The effect of added salt on the aggregation of clay particles”, *J. Colloid Inter. Sci.*, 226: 205-209 (2000).

Çağlar, B., “Asit aktifleştirilmiş-, metal- ve karışık metal-işli bentonitlerin Bronsted ve Lewis asitliklerinin çeşitli yüzey analiz teknikleriyle incelenmesi”, Doktora Tezi, *Öndokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun, 1-27 (2008).

Eren, E., “Ham ve ön-işlem görmüş kil numunelerinin boyarmadde, ağır metal, proton, piridin ve formik asit moleküllerini alıkoyma davranışlarının XRD, FTIR, termik analiz (DTA, TG-DTG), atomik adsorpsiyon, UV-Gör. Spektroskopisi ve yüzey alanı ölçüm

teknikleriyle incelenmesi”, Doktora Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun, 1-47 (2007).

Eren, E., Caglar, B., Eren, B., Tabak, A., “Equilibrium and kinetic studies on the removal of basic dye using raw and thermal-activated Fatsa bentonite”, *Fresenius Environ. Bull.* 9 (5): 773-782 (2010).

El-Shishtawy, R. M., Melegy, A. A., “Geochemistry and utilization of montmorillonitic soil for cationic dye removal”, *Adsorp. Sci. Technol.*, 19:609-620 (2001).

Farmer, V.C., “The layered silicates. In the infrared spectra of minerals”, V.C. Farmer, ed., *The Mineralogical Soc.*, London, 331-359 (1974).

Gad, H.M.H., El-Sayed, A.A., “Activated carbon from agricultural by-products for the removal of rhodamine B from aqueous solution”, *J. Hazard. Mater.*, 168: 1070-1081 (2009).

Gasser, R.P.H., “An introduction to chemisorption on catalysis by metals” *Clarendon Press*, Oxford, 10-15 (1987).

Grimshaw, R.W., “The chemistry and physics of clays, *Ernest Benn Ltd.*, London, 138-146, 232-257, 446-449, 968-979 (1971).

Gupta, V.K., Mohan, D., Sharma, S., Sharma, M., “Removal of basic dyes (rhodamine B and methylene blue) from aqueous solutions using bagasse fly ash”, *Sep. Sci. Technol.*, 35 (13): 2097-2113 (2000).

Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A., Vermeulen, T., “Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed adsorption under constant pattern conditions”, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 5 (2): 212-213 (1966).

Hassan, M.S., Abdel-Khalek, N.A., “Benefication and applications of an Egyptian bentonite”, *Appl. Clay Sci.*, 13: 99-115 (1998).

Kadirvelu, K., Karthika, C., Vennilamani, N., Pattabhi, S., “Activated carbon from industrial solid waste as an adsorbent for the removal of rhodamine b from aqueous solution: kinetic and equilibrium studies”, *Chemosphere*, 60: 1009-1017 (2005).

Mackenzie, R.C., “Differential thermal analysis”, *Academic Press.*, London, (1970).

Madejova, J., Bujdak, J., Janek, M., Komadel, P., “Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite”, *Spectrochim. Acta Part A*, 54: 1397-1406 (1998a)

Madejova, J., Arvaiova, B., Komadel, P., “FTIR spectroscopic characterization of thermally treated  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Li}^{2+}$  montmorillonites”, *Spectrochim. Acta Part A*, 55: 2467-2476 (1998b).



- Madejova, J., "FTIR techniques in clay mineral studies", *Vibrational Spectros.*, 31: 1-10 (2003).
- Madejova, J., Komadel, P., "Baseline studies of the minerals society source clays: infrared methods", *Clays Clay Miner.*, 49 (5), 410-432 (2001).
- Marinkovic-Neducin, R.P., Kiss, E.E., Cukic, T.Z., Obadiovic, D.Z., "Thermal behavior of Al-, AlFe-, and AlCu-pillared interlayered clays", *J. Therm. Anal. Cal.*, 78: 307-321 (2004).
- Murray, H.H., "Traditional and new applications for kaolin, smectite and palygorskite: A general overview", *Appl. Clay Sci.*, 17: 207-221 (2000).
- Ohashi, F., Oya, A., Duclaux, L., Beguin, F., "Structural model calculation of antimicrobial and antifungal agents derived from clay minerals", *Appl. Clay Sci.*, 12: 435-445 (1998).
- Olson, C.G., Thompson, M.L., and Wilson, M.A., "Phyllosilicates". In Sumner, M.E., (Ed). *Handbook of Soil Science. CRC Press.*, New York, 85-86 (2000).
- Önal, M., Sarıkaya, Y., Alemdaroğlu, T., Bozdoğan, İ., "The effect of acid activation on some physicochemical properties of a bentonite", *Turk. J. Chem.*, 26: 409-416 (2002).
- Pinnavia, T.J., "Intercalated clay catalysts", *Science*, 220: 365-371 (1983).
- Rouliã, M., Vassiliadis, A. A., "Interactions between C:I. Basic Blue 41 and aluminosilicate sorbents", *J. Colloid Inter. Sci.*, 291: 37-44 (2005).
- Sarıkaya, Y., "Fizikokimya", 6. baskı, *Gazi Kitapevi*, Ankara, 638-647 (2005).
- Selvam, P.P., Preethi, S., Basakaralingam, P., Thinakaran, N., Sivasamy, A., Sivanesan, S., "Removal of rhodamine b aqueous solution by adsorption onto sodium montmorillonite", *J. Hazard. Mater.*, 155: 39-44 (2008).
- Srodon, J., Drits, V.A., McCarty, D.K., Hsieh, J.C.C., Eberl, D.D., "Quantitative X-ray diffraction analysis of clay-bearing rocks from random preparations", *Clays Clay Miner.*, 49: 514-528 (2001).
- Tabak, A., "Çeşitli kaolin yüzeyleri üzerinde adsorplanmış amonyak ve piridin türleri", Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun, 1-19 (1998).
- Tabak, A., "Çeşitli organo- ve anorgano-killerin ara-yüzey özelliklerinin FTIR, XRD, BET, UV-Gör, HPLC ve termik analiz teknikleriyle incelenmesi", Doktora Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun, 1-47 (2006).
- Tahir, S. S., Rauf, N., "Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay", *Chemosphere*, 63: 1842-1848 (2006).

- Tan, K.H., Hajek, B.F., "Thermal analysis of soils". In Dixon J.B., "Minerals in soils environment" *Madison*, WI, 865-884 (1977).
- Teng, M. Y., Lin, S.H., "Removal of methyl orange dye from water onto raw and acid activated montmorillonite in fixed beds", *Desalination*, 201: 71-81 (2006).
- Tsai, W. T., Chang, Y. M., Lai, C.W., Lo, C. C., "Adsorption of basic dyes in aqueous solution by clay adsorbent from regenerated bleaching earth", *Appl Clay Sci.*, 29: 149-154 (2005).
- Wang, S, Li, H., "Dye adsorption on burned carbon: kinetics and equilibrium", *J. Hazard. Mater.*, 216: 71-77 (2005).
- Wang, S, Li, H., Xu, L., "Application of zeolite MCM-22 for basic dye removal from wastewater", *J. Colloid Interface Sci.*, 295: 71-78 (2006).
- White, J.L., Roth, C.B., "Infrared spectrometry", In Black, C.A., (Ed.) Methods of soil analysis. Part I". *Agronomy Monograph*, 291-329 (1986).
- Whittig, L.D., Allardice, W.R., "X-ray diffraction techniques, american society of agronomy-soil sciences society of America, aethods of soil analysis, Part I. Physical and Mineralogical Methods" *Agronomy Monographs*, 9, 2<sup>nd</sup> ed., 331-333 (1986).
- Xu, W., Johnston, C.T., Parker, P., Agnew, S.F., "Infrared study of water sorption on Na-, Li-, Ca-, and Mg-exchanged (SWy-1 and Saz-1) montmorillonite", *Clays Clay Miner.*, 48: 120-131 (2000).
- Yariv, S., "Wettability of clay minerals, modern approaches to wettability: theory and applications", *Plenum Press*, New York, 301-319 (1992).

## 7. ÖZGEÇMİŞ

27.11.1981 yılında Erzincan'da doğdu. 1999 yılında Erzincan Milliyet Anadolu Öğretmen Lisesi'ni bitirdi. 2004 yılında Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Tezsiz Yüksek Lisans Bölümü'nden mezun oldu. 2008 yılında, Erzincan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladım. Halen Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimini sürdürmektedir. Evli ve bir çocuk annesidir.