

T.C.
İSTANBUL AYDIN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



KUARTERNER AMONYUM TUZUYLA ORGANOKİL ELDESİ VE
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ziya BİNAT

(Y1313.040013)

Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Gıda Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Gülşay BAYSAL

AĞUSTOS, 2016



T.C.
İSTANBUL AYDIN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

Yüksek Lisans Tez Onay Belgesi

Enstitümüz Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı Gıda Mühendisliği Tezli Yüksek Lisans Programı Y1313.040013 numaralı öğrencisi Ziya BİNAT'ın "KUARTERNER AMONYUM TUZUYLA ORGANOKİL ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU" adlı tez çalışması Enstitümüz Yönetim Kurulunun 31.05.2016 tarih ve 2016/15 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından **Başarılı** ile Tezli Yüksek Lisans tezi olarak **Kabul** edilmiştir.

Öğretim Üyesi Adı Soyadı

İmzası

Tez Savunma Tarihi :01.08.2016

1)Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Gülay BAYSAL

2) Jüri Üyesi : Prof. Dr. Şükrü KARATAŞ

3) Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. E. Esra KASAPBAŞI

Not: Öğrencinin Tez savunmasında **Başarılı** olması halinde bu form **imzalanacaktır**. Aksi halde geçersizdir.

YEMİN METNİ

Yüksek Lisans tezi olarak sunduğum “Kuarterner Amonyum Tuzuyla Organokil Eldesi ve Karakterizasyonu” adlı çalışmanın, tezin proje safhasından sonuçlanmasına kadarki bütün süreçlerde bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurulmaksızın yazıldığını ve yararlandığım eserlerin Bibliyografya’da gösterilenlerden oluştuğunu, bunlara atıf yapılarak yararlanılmış olduğunu belirtir ve onurumla beyan ederim. (01/08/2016)

Ziya BİNAT







Eşime ve kızıma,



ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca, çalışmanın düzenlenmesi, gerçekleştirilmesi ve değerlendirilmesinde katkılarıyla beni yönlendiren, yol gösteren ve destekleyen, bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım tez danışmanım değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Gülay BAYSAL' a; tez çalışmamın her anında beni hoşgörü ile karşılayan, sadece yüksek lisans değil öğrenim hayatımda maddi ve manevi destekleri ile her şeyin üstesinden gelmemi sağlayan aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ağustos, 2016

Ziya BİNAT



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
ABSTRACT.....	xxi
1 GİRİŞ.....	1
2 KİLLER VE ORGANOKİLLER.....	3
2.1 Killer.....	3
2.1.1 Kil mineralleri	5
2.1.1.1 Kil minerallerinin sınıflandırılmaları	9
2.2 Montmorillonit	11
2.2.1 Montmorillonitlerin kullanım alanları	14
2.3 Kuarterner Amonyum Tuzları	15
2.3.1 Kuarterner amonyum tuzlarının kullanım alanları.....	15
2.3.2 Tetra bütül amonyum süksinimit	18
2.4 Organokiller.....	18
2.4.1 Organik killerin kullanım alanları.....	20
2.4.2 Organokillerin karakterizasyon çeşitleri	21
2.4.2.1 Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR).....	21
2.4.2.2 X-Işını kırınımı cihazı (XRD).....	25
2.4.2.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	28
3 MATERYAL VE METHOT.....	31
3.1 Kullanılan cihazlar ve aletler.....	31
3.1.1 Standart ısıtıcıly manyetik karıştırıcı	31
3.1.2 Vakum etüvyü	31
3.1.3 Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR).....	31
3.1.4 X ışını kırınım cihazı (XRD).....	32
3.1.5 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	32
3.2 Kullanılan Materyal.....	32
3.2.1 Kullanılan kil.....	32
3.3 Ham Kilin Hazırlanması.....	33
3.4 Kilin Modifikasyonu	33
3.5 Kilde Mikrobiyolojik Analiz	35
4 BULGULAR.....	37
4.1 FTIR Analiz Sonuçları	37
4.2 XRD Analiz Sonuçları.....	40
4.3 SEM Analiz Sonuçları.....	43
4.4 Mikrobiyolojik Analiz Sonuçları.....	48
5 SONUÇ VE ÖNERİLER.....	51

5.1	Sonuç	51
5.2	Öneriler	53
KAYNAKLAR.....		55
ÖZGEÇMİŞ.....		59



KISALTMALAR

T	: Tetrahedron
O	: Oktahedron
KDK	: Katyon değiştirme kapasitesi (CEC)
IL	: İyonik sıvı
MMT	: Montmorillonit
Na⁺-MMT	: Sodyum montmorillonit
T	: Sıcaklık (°C)
Ø	: Teta Açısı
XRD	: X Işını Kırınımı Difraktometresi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
FTIR	: Fourier Dönüřümlü Kıızıl Ötesi Spektroskopisi
BPW	: Buffer Pepton Water
BAM	: Bacteriological Analytical Manual
FDA	: U. S. Food and Drug Administration
gr	: Gram
lt	: Litre
K	: Kelvin
T	: Zaman (dk)



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Çeşitli kil minerallerinin formülleri	10
Çizelge 2.2: Kil mineralleri kimyasal bileşimleri.....	10
Çizelge 3.1: Na ⁺ -MMT kili kimyasal ve fiziksel özelliklerinin değerleri	32
Çizelge 4.1: Ham kilin ve organokillerin tabakaları arasında olan boşluk mesafeler	42
Çizelge 4.2: Modifikasyon sonucu tabakalar arası değişim sonuçları.....	42
Çizelge 4.3: Belirli saat dilimlerindeki E.coli koloni sayımları (kob/ml)	49



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Bazı Kil Minerali Türleri.....	5
Şekil 2.2: Fillosilikat Yapısı	6
Şekil 2.3: Kilin mineralleri yapı taşları sırasıyla silika tetrahedron,	7
Şekil 2.4: Bir SiO_4^{4-} tetrahedrali (soldaki) ve $\text{Al}(\text{OH})_6^{6-}$ oktahedrali (Sağdaki) yapı modelleri	8
Şekil 2.5: Oktahedral ve tetrahedral tabakalarının iki tabakalı minerallerdeki ve üç tabakalı minerallerdeki (altta) dizilişlerinin şekilleri.	9
Şekil 2.6: Montmorillonit kilin minerali örneği	11
Şekil 2.7: Montmorillonite ait Kristal Yapı.....	12
Şekil 2.8: Montmorillonit tipi kilin a)birim, b)kristal yapı şematik gösterimi	13
Şekil 2.9: Kuaterner Amonyum Tuzu oluşumu.....	16
Şekil 2.10: Hidrofilik kil ve herhangi bir kuaterner amonyum tuzu tepkimesinin şematize edilmiş olarak gösterimi.....	17
Şekil 2.11: Tabakalar arası alanda kuaterner amonyum kasyonlarının yönlenme şekilleri.....	18
Şekil 2.12: Tetra bütül amonyum süksinimit yapısı.....	18
Şekil 2.13: Gerilme titreşimleri (Baysal, 2010).....	23
Şekil 2.14: Eğilme titreşimleri (Baysal, 2010).	23
Şekil 2.15: X-Işınlarının kristal düzlemler tarafından kırılması.....	27
Şekil 3.1: Kilin Vakum Altında Süzülmesi.	33
Şekil 3.2: Kilin kurutulmuş hali	34
Şekil 3.3: Kilin toz halini alması	34
Şekil 3.4: Killerin tüplere konulması.....	34
Şekil 4.1: MMT-0 'ın FTIR spektrumu (Kil: 4 g., T : 60 $^{\circ}\text{C}$, t : 120 dk.)	38
Şekil 4.2: OMMT-2 ' nin FTIR spektrumu (Kil: 4 g., T : 60 $^{\circ}\text{C}$, t : 120 dk.)	38
Şekil 4.3: OMMT-6 ' ın FTIR spektrumu (Kil : 4gr, T: 60 $^{\circ}\text{C}$, t : 120 dk.)	39
Şekil 4.4: MMT ve OMMT FTIR spektrumları (Kil : 4 g., T : 60 $^{\circ}\text{C}$, t : 120 dk.)..	40
Şekil 4.5: Na^+ -MMT ile organokillerin XRD analiz sonuçları.....	41
Şekil 4.6: MMT-0'ın SEM analizi(5.00 K X)	43
Şekil 4.7: MMT-0'ın SEM analizi(10.00 K X)	44
Şekil 4.8: OMMT-2'ın SEM analizi(5.00 K X)	44
Şekil 4.9: OMMT-2'ın SEM analizi(10.00 K X)	44
Şekil 4.10: OMMT-6'ın SEM analizi(5.00 K X)	45
Şekil 4.11: OMMT-6'ın SEM analizi(10.00 K X)	45
Şekil 4.12: MMT-0'ın SEM analizi(20.00 KX)	46
Şekil 4.13: MMT-0'ın SEM analizi(40.00 K X)	47
Şekil 4.14: OMMT-2'ın SEM analizi(20.00 K X)	47
Şekil 4.15: OMMT-2'ın SEM analizi(40.00 K X)	47
Şekil 4.16: OMMT-6'ın SEM analizi(20.00 K X)	48
Şekil 4.17: OMMT-6'ın SEM analizi(40.00 K X)	48
Şekil 4.18: E.coli koloni sayımları	49



KUARTERNER AMONYUM TUZUYLA ORGANOKİL ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Karmaşık bir yapı ve mineral içeriğine sahip killer genel olarak; seramik, döküm, gıda, petrol, sondaj, dolgu, kağıt, plastik, ilaç gibi pek çok endüstri kolunda kullanılan bir malzeme grubunu oluştururlar. Son yıllarda, killerin modifikasyona uğramaları sonucu oluşan organokillerin kullanımları da birbirinden farklı endüstriyel alanlarda olmaktadır. Killer, katyonik yüzey aktif maddelerle ya da uzun hidrokarbon zincirli kuarterner amonyum tuzları ile modifiye edilerek organokiller hazırlanmaktadır. Bu yüzey aktif maddelerin kuyruklarının kil tabakalarının kolayca ayrılmasını sağlamasından dolayı kuarterner amonyum tuzları özel ilgi çekmektedir. Kuarterner amonyum tuzlarını içeren katyonik yüzey aktif ajanlar yıllardan beri etkili antiseptik ve dezenfektan olarak bilinen önemli biyositlerdir. Kuarterner amonyum tuzları yüksek antimikrobiyal aktivite gösteren fonksiyonel gruplara sahiptirler ve uygulama alanları geniştir.

Nanokompozit malzemeler oldukça az miktarda (%<10) nano boyutlarda mineral dolgu parçacıkları içeren plastiklerdir. Genelde, kil-nanokompozit üretim işlemi polimer ve kuarterner amonyum tuzu ile modifiye edilmiş killerin karıştırılmasıyla elde edilir. Bu nedenle organokiller, nanokompozit elde etmede etkin dolgu maddeleri olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda, organik kirleticilerin sudan uzaklaştırılması gibi organik alanda kullanılmaları önemli bir stratejik aşamadır. Topraktaki önemi yanında, endüstride de özellikle jelleştirici olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, endüstriyel anlamda uygulama şansı yüksek ve üstün özelliklere sahip organokiller elde edilmiştir. Kil dispersiyonunda kil taneleri arasındaki etkileşimi, kil tanelerinin tetra bütül amonyum süksinimit yüzeyaktif maddesi ile etkileşimleri belirlenerek organokil sentezlendi.

Öncelikle Na⁺-montmorillonit (Na⁺-Mt), tetra bütül amonyum süksinimit maddesi ile modifiye edildi. Sentezlenen organokiller FTIR, SEM ve XRD analiz teknikleri ile karakterize edildi ve sonra sentezlenen örneklerin yapısal tanımlamaları yapıldı. Son olarak da elde edilmiş olan organokillerin mikrobiyal etkinlikleri incelendi.

FTIR analiz tekniği ile yüzey aktif maddesinin ham kile tutunduğu FTIR spektrumlarında 2969 - 2970 cm⁻¹ dalga boylarında gözlenen piklerden anlaşıldı ve organik olarak kilin modifiye edildiği tespit edildi. XRD cihazı ile numunelerin kristallik derecesi ve tabakalar arası mesafeleri ölçülerek modifikasyon verimlilikleri kıyaslandı ve %39.20 verim elde edildi. SEM cihazı ile yüzey pürüzlülüklerinin görüntüleri incelenerek çatlak oluşumunu önleyen pürüzlü ve katmanlı yapılar tespit edildi. Bu bulgular doğrultusunda, numunelere yüzey aktif maddenin tutunması, numunenin kristallik derecesi,

tabakalar arası mesafesinin büyüklüğü ve yüzey pürüzlülükleri gibi özelliklere bakıldığında OMMT-6'nın OMMT-2'ye göre kullanım açısından biraz daha iyi özelliklere sahip olduğu tespit edildi. Mikrobiyolojik analizlerde ise tetra butil amonyum süksinimitin Na^+ -montmorillonitin antibakteriyel özelliğini baskıladığı tespit edildi.

Sonuç olarak, tetra bütül amonyum süksinimit moleküllerinin kil yüzeyine tutunma oranları ve tabakalar arası mesafeleri incelenerek polimer-kil nanokompozit elde etmeye uygun koşullara sahip organokil elde edildi ve yapılan diğer çalışmalarla karşılaştırıldı.

Anahtar kelimeler: Süksinimit; Organokil; Montmorillonit; Karakterizasyon; Kuarterner Amonyum Tuzu; Modifikasyon



ORGANOCLAY PRODUCTION BY USING QUATERNARY AMMONIUM SALT AND CHARACTERIZATION

ABSTRACT

Clays are structurally complex, mineral containing materials and they are considered as a material group that are commonly used in various industrial sectors such as ceramics, cast, food, petroleum, drilling, filling, paper, plastics, and medicine. In recent years, organoclays which are formed by modification of clays are also used in various industrial areas. Organo-clays are prepared via modification of clays with cationic surface active materials or long hydrocarbon chain quaternary ammonium salts. Quaternary ammonium salts are of particular interest since these surface allows easy separation of clay laminates of active materials' tails. Cationic surface active agents containing quaternary ammonium salts are important biocidal products with well known their antiseptic and disinfectant properties. Quaternary ammonium salts have functional groups with high antimicrobial activity and their field of application is wide.

Nanocomposite materials are plastics which includes a very small amount (<10%) of nano size mineral filling particles. Generally, process of clay-nanocomposite production relies on mixing polymer and quaternary ammonium salts with modified clays. Therefore, organoclays are used as an effective filling materials to obtain nanocomposite materials. At the same time, utilization of them in organic fields such as organoclay removal from water is a strategic step. Beside their importance in soil, organoclays are also used as gelling agent in industry.

In this study, industrially highly feasible and high quality organoclays were produced. Organoclays were synthesized by determining the interactions between clay particles and tetrabutylammonium succinimide surface active agents and the interactions between clay particles in clay dispersion

Firstly, Na⁺-montmorillonit (Na⁺-Mt) was modified with tetrabutylammonium succinimide surface active agents. Synthesized organoclays characterized by using FTIR, SEM and XRD assays, then structural definition of synthesized samples were performed. Finally, microbial activities of these organo-clays were investigated.

It was determined that surface active compound was bound to crude clay using the peaks seen in the 2969 - 2970 cm⁻¹ wavelengths in FTIR spectrums and the clay was modified organically. Crystallinity degree of samples and distances between layers were measured by XRD, the modification yields were compared and % 39.20 yield was obtained. Uneven and layered structures that prevent crack formations were determined using the views of surface unevenness by SEM. In accordance with these findings, it was concluded that OMMT-6 has a few better characteristics than OMMT-2 for usage according to sample crystallinity degree, the magnitude of distances between layers and surface

unevenness. It was determined by microbial analyses that tetrabutylammonium succinimide suppresses the antibacterial property of Na⁺- montmorillonite.

As a conclusion, by investigating adhesion/adsorption ratio of tetrabutylammonium succinimide molecules to clay surface and distances between laminars, organoclays with appropriate properties for obtaining polymer-clay nanocomposites were produced and the results were compared with other studies.

Keywords: *Montmorillonite, organoclay, quaternary ammonium salt, modification, characterization.*



1 GİRİŞ

Tarih sürecindeki kil, toplumların yaşamlarında yer edinmiş ve çeşitli medeniyetler de kil kullanarak elde etmiş oldukları araç gereçler ile kendilerinden bahsettirmişlerdir. Kilin değerlendirilmesi ve kullanılması tarih boyunca artarak devam etmiştir. Son zamanlardaki gelişen teknoloji her alanda olduğu gibi kil kullanımının killi zeminlerin geliştirilmesi açısından önemli yenilikler doğurmuştur.

Kil minerallerinin farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri, killerden çeşitli amaçla ve çeşitli alanlarda faydalanabilmeye olanak verebilmektedir. Killen kağıt sanayisinde, seramik üretiminde; bitkisel yağların, meyve suları, bira ve şarapların ağartılmasında; radyoaktif atıklar ve atık suların saflaştırılarak temiz hale getirilmesinde; parfüm, ilaç, plastik, lastik, sabun ve deterjan gibi kimyasalların elde edilmesine kadar birçok alanda fonksiyonel amaçlı olarak farklı endüstrilerde kullanılabilir. İlave olarak, döküm ve seramik sektöründe de kullanılabilir (Öztürk, 2012).

Güncel hayatta vazgeçilmez malzemelerden olan killer, polimerik ürünlerin termal dayanıklılıklarını ve mekanik özelliklerini artırabilir, su duyarlılıklarını ve gaz geçirgenliklerini de azaltabilir, ateşe karşı dayanımını geliştirebilirler (Harrane, 2007).

Birbirinden farklı iki çeşit malzeme olan “organiklerin ve minerallerin” beraber biçimlendirilmeleriyle farklı yapıda kil-polimer nanokompozitleri meydana getirilebilmektedir.

Japon Toyota araştırma laboratuvarlarında ilk kez muameleye tutulan bu mineral ve organik ürünler saf polimerlere oranla daha yüksek termal dayanım ve mekanik özellikler göstermişlerdir. Üretilen nanokompozitin uygulamalı olarak ilk kullanımı Toyota'nın bir aracında bulunan emniyet sürücü kemerinde kullanılmıştır. Elde edilen ürün modülerde, ısı direnci ve gerginlikte oldukça fazla yükseliş gösterirken, gaz geçirgenliği, termal genleşme katsayısı ve su duyarlılığında azalışlar söz konusu olmuştur. (Ray, S.S., Okamoto, M., 2003).

Kil-polimer nanokompozitleri hazır hale getirilirken ya filosilikatlar ya da 2:1 tabakalı silikatları da kullanılmaktadır. 2:1 tabakalı silikatlar, iki tetra hedral tabakalar arasındaki okta hedral tabakalardan oluşan yapılara verilen isimdir. Belirtilen üç tabakaların oluşturduğu kristal yapı tabakanın kalınlığı, 1nm boyundadır. Kristal yapıya ait en de 30nm'yle bir kaç mikron arasında olabilmektedir. Nanokompozit elde edilmesinde en çok aranan ve kullanılan kil montmorillonittir. Montmorillonit, smektit grubundadır. Madenden çıkarılan killerin içerisinde kolloidal yapıda olmayan büyük parçacıklar, montmorillonit ve de safsızlıklar bulunur. Safsızlıklar ve büyük parçacıklar çıkarıldıktan sonra elde edilen kil; eskisine göre küçük tane boyutlu halde ve homojen halde olmuş olur. Saflaştırma, killerdeki yabancı parçacıkların uzaklaştırılmasında ve polimer içerisinde killerin homojen dağılımları açısından en etkili metottur (İşçi, S., GÜNGÖR, N., 2007).

Kil ve polimerin fiziksel karışımlarının hepsi nanokompozit oluşturmayadabilir. Polimerler ve kil minerallerinin etkileşimleri yükseldikçe oluşan kompozitin özellikleri de artış gösterir. Polimer matriksleri içerisinde kil minerallerini dağıtabilmek amacıyla ilk olarak hidrofilik silikat yüzeylerinin organofilik duruma getirilmesi gerekmektedir. Buna bağlı olarak iyon değişimi reaksiyonları yapmak gerekir. Alkil fosfonyum ya da alkil amonyum kationları organokillerin yüzeylerindeki enerjisini azaltarak tabaka aralarındaki sabit mesafelerini büyütürler. Alkil fosfonyum ya da alkil amonyum kationları polimerler ile etkileşim haline gelerek polimerizasyona neden olurlar. Bu olay gerginlik özelliklerini arttırır.

Killer ile alkil amonyum tuzları birbirleriyle etkileştikten sonra sırf tabakaların arasındaki mesafeyi açmakla kalmayıp, ayrıca killerin sıvı içerisinde oluşturdukları yapıların dağılmasına da killerin yüzeylerini etkileyerek neden olabilmektedirler. Killer ve alkil amonyum tuzlarının birbiriyle etkileşimlerini tamamlayarak optimum özelliklere sahip organokiller elde edilebilmektedir.

Bu araştırmanın amacı; bir Na⁺- montmorillonit (Na⁺-Mt) örneğini saf hale getirip, tetra bütül amonyum süksinimit yüzey aktifiyle etkileşimini araştırarak ve inceleyerek optimum değerleri içeren bir organokil elde etmektir (İşçi, S., GÜNGÖR, N., 2007).

2 KİLLER VE ORGANOKİLLER

Killerin organik yapılar olan yüzey aktif maddeler ile muamele edilmeleri sonucunda organokil olarak nitelendirilen yapılar meydana gelmektedir.

2.1 Killer

Killer üzerinde yapılan çok sayıda yapılan çalışmada killerin fiziksel ve kimyasal karakteristikleri araştırılmış ve özellikleri saptanmıştır. Ticari amaçlar için kullanılacak killerin değerlendirilmesinde onların kimyasal bileşiminden çok daha fazla fiziksel özellikleri önemli bir yer tutmaktadır. Killerde aranan şartlar onların kullanılma alanına göre değişir. Killerin çok değişik yapı ve bileşiminden kaynaklanan özellikleri onların çok geniş kullanım alanlarına sahip olmasının nedenidir (Makyaoğlu ve diğ.,1995).

Tanecik boyutları 0,0020 mm' den az ve ince taneli zeminler olup, suya etkileştiğinde kohezyon özelliği oluşan ve minerallerden elde edilen zeminler kil olarak adlandırılmaktadır. Zeminler, üretiminde kullanılan kilin, mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikleri mineral varlığından oldukça etkilenmektedir. Killerin içerisindeki mevcut minerallerin bulunma oranları ve türü, mekanik davranışlarının tespit edilmesi ve öğrenilmesi için önemlidir (Öztürk, 2012).

Kil kökenleri ile ilgili araştırmalarda görülüyor ki killer başlıca üç farklı yol ile meydana gelmişlerdir. Bunlardan birincisi; atmosferik koşullara bağlı olarak ayrışma, ikincisi; göl ve deniz tabanlarında oluşan ayrışma, üçüncüsü ise; hidrotermal akışkanlardan kaynaklanan etkiler ile oluşan ayrışma şeklinde olmaktadır. Killeri meydana getiren yapraksı mineraller, sulu silikatlardır ve bunlara kil mineralleri denir. Kil minerallerinin en önemli olanları; simektit, kaolinit, illit, talk, sepiyolit ve klorit olup, bunlar da kendi içlerinde kristal yapılarının özelliğine göre alt gruplara ayrılarak sınıflandırılmıştır (Kanat, 2013).

Kil, magnezyum silikat ve hidratlı alüminyumlardan oluşmuş doğal ikincil bir mineraldir. Genel anlamda kil, ince tanecikli, kristal bir yapıya sahip, belli

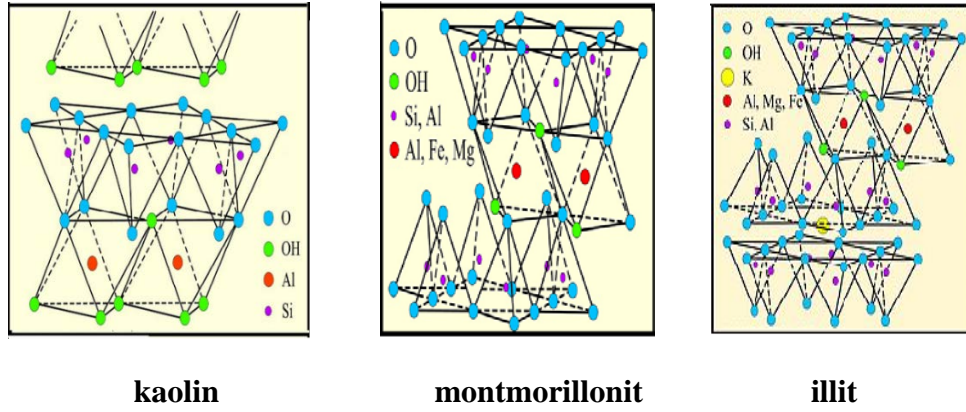
oranda su eklendiğinde plastik özelliği yükseliş gösteren malzeme özelliği göstermektedir. Tanecik boyutunun aynı boyutta olan farklı minerallerden değişik oranlarda suyla karıştırıldığında kıvamlı çamur oluşur. Hamur gibi şekil verilebilecek kadar plastik özelliğe sahip iken, pişirildikten sonra büyük dayanım yükselişleri gösteren bir katıya dönüşmektedir. Isıtıldıktan sonra genel olarak hacimsel artış gözlenir; kurutulduktan sonra ise hacim azalmaktadır ve çoğunlukla çatlaklar (Öztürk, 2012).

Kil, ısıtılınca çok yumuşar ve parçalanmadan şekil değiştirebilir. Bundan dolayı elle ya da aletle istenilen şekle sokulabilirler. Elektrik ve su geçirgenlikleri yoktur, sıcaklık dayanımları yüksektir (Worral, 1986).

Kilin kalitesi ve çeşidinin tespit edilmesi ancak X-ışınlarının difraksiyonuyla ve diferansiyel termal analiziyle yapılabilmektedir. Yapılan bu çalışmalar ile kilin tabakalı yapıda olduğu bulunmuştur. Tabakalı yapılara örnekler şematik olarak Şekil 2.1.'de gösterilmiştir (Eşiyok, 2011).

Killerin kimyasal analizlerinden iyon değiştirme güçleri yüksek olma sebebinin; magnezyum silikat veya alüminyum silikat bileşikleridir oldukları anlaşılır. Minerallerin kimyasal bileşimlerine ve içeriklerine göre killere ait olan renkler yeşil, beyaz, gri, sarı, pembe, kahverengi ile mavinin farklı tonunda olabilmektedirler. Su içinde oldukça küçük partiküllere ayrıştırılarak uzun süspansiyonlar vermelerinden başka diğer bazı özelliklerinin de yardımı ile killer kaba safsızlıklarından kolayca ayrılabilirler. Yataktan alınan kilin içindeki montmorillonit, kaolinit, sepiolit, klorit, attapulgit ve illit benzeri kil minerallerinin yanında kuars, α -kristobalit, amfibol, magnezit, dolomit, kalsit, alunit, korund ve jips gibisinden diğer mineraller de mevcut olmaktadır. Ayrıca, killerin içinde az da olsa organik madde bulunur (Kanat, 2013).

Killer ayrıca atık depolarında ve dolgu barajlarda geçirimsizliğin sağlanması, göletlerde suyun tutulması için ve kazıldığı zaman kendisini tutamayan pelteleşebilir zeminlerin üzerinde, bulamaç halinde etkili bir şekilde destek sağlama amacı ile de kullanılabilirler (Öztürk, 2012).



Şekil 2.1: Bazı Kil Minerali Türleri (Öztürk, 2012).

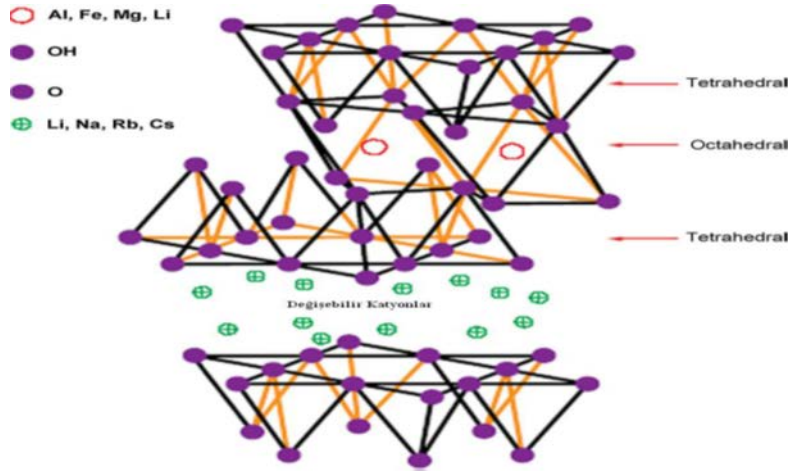
2.1.1 Kil mineralleri

En eski ham maddelerden olduğu bilinen kilin literatürü incelendiğinde ilk çalışmaların kilin mineralojik, kimyasal olarak tanımlanması, çeşitli yapılarıdaki killerin sınıflandırılmaları, suyun içindeki şişme özelliklerinin saptanması, iç yapısının aydınlatılmasıyla ilişkili olduğu anlaşılmaktadır (İşçi, 2007).

Kil mineralleri yağ, yol kullanımı için yağ sızıntı sorbentlerini geliştirmede başlangıç materyali olarak seçilmiştir. Kil mineralleri önemli sorbentlerin gelişimi için başlangıç materyali olarak neden sıklıkla seçildiğinin 2 sebebi vardır. Kil minerallerini, ideal bir başlangıç materyali yapan ilk neden genellikle çok geniş, detaylı bir yüzey alanına sahip olmasıdır (genellikle 10 ile 700 m²/g). İkincisi, kil minerallerinin geniş yüzeyleri organik ve inorganik katyonların birikiminin sonucunda da elektriksel yüke sahip olmasıdır. Kil yüzeyi yükü, kil minerallerinin kırık çatlak ve kusurlu kenarlarının kristal yapılarının içerisinde izomorfik olarak yerleşmesine sebep olur. Her iki faktörde çok önemlidir ve birçok farklı alanda killerin sorbent olarak geliştirilmesi için çok uygundur. Son zamanlarda killerin sorbent olarak kullanıldığı birçok çalışma vardır. Genelde, kil mineralleri temel olarak çok ince yapıda parçacık boyutuna sahip sulu alümina silikatlarıdır. Değişen derece ve miktarda magnezyum ve demirin yerini alüminyum alır (Xi, 2006).

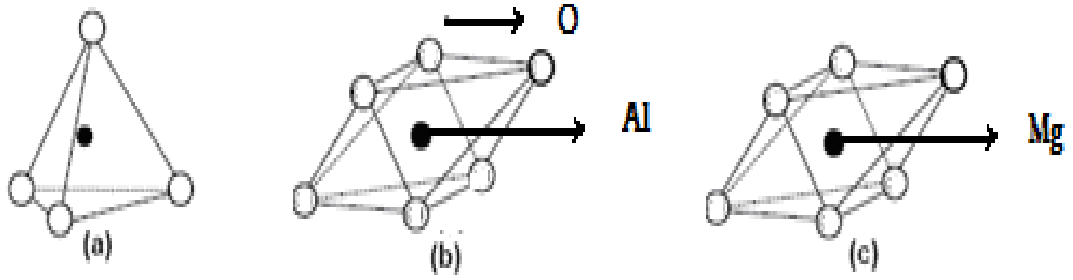
Kil mineralleri sınıflandırma ve bileşim açısından en kompleks yapıda sanayi minerallerinin içinde yer almaktadır. Birçok araştırmacı tarafından killerin mineralojik, fiziksel ve kimyasal özellikleri temel alınıp, sınıflama türleri geliştirilebilmiştir. Ancak şuana kadar kesin bir sınıflandırma mümkün olmamıştır. Şekil 2.2.'de Fillosilikat yapısı görülmektedir. Killerin

sınıflandırılmalarından önce gerekli önemli özellikleri aşağıda detaylı olarak açıklanmıştır:



Şekil 2.2: Fillosilikat Yapısı (Şener, 2008).

Temel Yapı Elementleri: Genelde kilin mineral yapıları, fillosilikatlardan olmakta ve mikalar gibi devamlı tabaka yapısındadır. Killerin yapıları, iki farklı tipte olan tabakaların ardışık şekilde tekrarlanmasından meydana gelmiş karakteristik bir yapıya sahiptirler. Bu yapılar genelde sürekli tabakalardan oluşmuş olan oktahedral (sekiz köşeli) ve tetrahedral (dört köşeli) tabakalı sulu alüminyum silikatlardandır. Oktahedral yapıda olan tabaka kenarlarında her biri, Mg^{+2} , Fe^{+2} , Al^{+3} , Fe^{+3} kationları etrafında bulunan hidroksit ve oksijen iyonlarının kompozisyonlarından oluşmaktadır. Tetrahedral(dört köşeli) tabakaların köşelerinde olmak üzere etken olarak Si^{+2} düşük miktarlarda Al^{+3} ve de çok daha düşük olasılıkla Fe^{+3} kationları bulunmaktadır. Alüminyum kationları eğer oktahedralin merkezindeyse, oktahedral merkezlerinin sadece ve sadece üçte ikisi dolu olmaktadır. Bu da dioktahedral olarak isimlendirilmiştir. Eğer magnezyum kationları merkezdeyse bütün oktahedral merkezlerinin dolu olduğu anlamına gelmektedir. Bu yapıya da trioktahedral denir. Şekil 2.3.'de de kil minerelleri yapı taşları görülmektedir.



Şekil 2.3: Kilin mineralleri yapı taşları sırasıyla silika tetrahedron, alumina oktahedronu ve magnezya oktahedronu (Öztürk, 2012).

Temel Tabaka Tipleri: Fillosilikat türü kil minerali yapılarının en basit yapısı, bir alüminyum oktahedral tabaka ve 1:1 yapısında olan bir silikat tetrahedral katmanları birleşimi olmaktadır. 2:1 yapısında olan 2 tetrahedral ile 1 oktahedral tabakalarını içeriğinde bulunduran farklı ana tabaka türleri bulunabilmektedir. Üç tabaka ise trioktahedral veya dioktahedral olabilmektedir. Söz konusu olan bireysel katmanlar ara tabakalardaki boşluktaki katyonlarca dengelenen negatif yükleri taşıyabilmektedir ya da nötr durumdadırlar. Katyon yükü, her iki tabakada bulunan katyonlar sayesinde kontrol edilebilmektedir.

Kil minerallerinin çok karışık bir yapı göstermeleri dolayısıyla, hala herkesçe kabul edilmiş olan bir gruplandırma yapısı bulunmamaktadır. Kil mineralleri aşağıdaki yer alan özelliklere göre sınıflandırılmışlardır;

I. Tabaka Tipi,

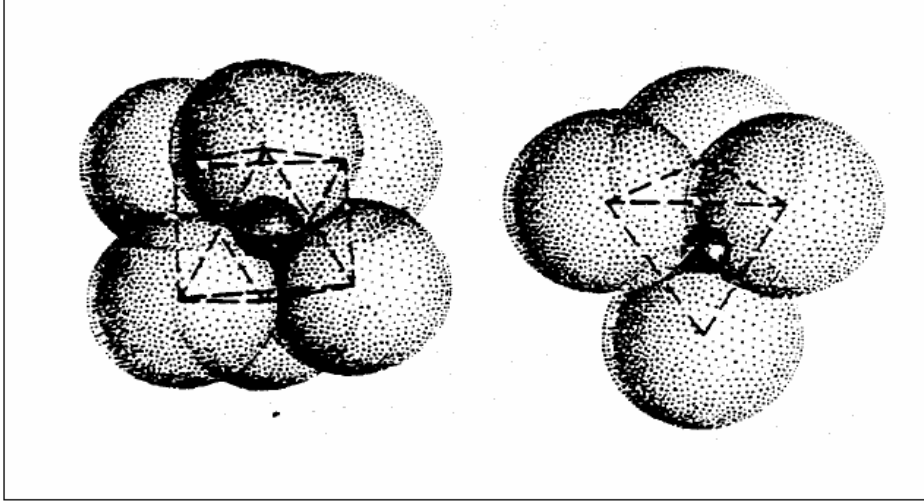
II. Ara Malzeme Türleri,

III. Tabaka Yükü,

IV. Oktahedral Tabakada bulunan Katyonların İçeriği (Öztürk, 2012).

Önceden kil minerallerinin amorf yapıda düşünülürdü. 1930 yılında Hendricks, sonrasında ise 1931 yılında Kelly'nin yapmış olduğu X-ışınları cihazı ile yapılan çalışmaların sonucunda kil minerallerinin kristal yapıda oldukları ortaya çıkmıştır. Kil minerallerinin kristal yapıları, düzgün sekizyüzlü (oktahedral) ve düzgün dörtyüzlü (tetrahedral) olmak üzere iki tip atomik kristal hücre yapısı ile tarif edilir. Düzgün sekizyüzlü hücre yapısında hidroksilden oluşmuş olan iki

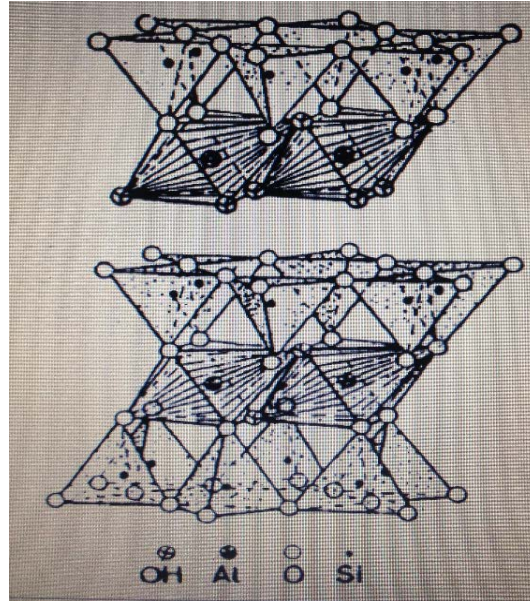
tabaka arasında yerleşmiş katyonlar (demir, magnezyum veya alüminyum) ya da üçer oksijen bulunur. Bir diğer yapı birimi olan düzgün dörtyüzlü hücre yapısı etrafında dört adet oksijen atomu ortasında ise silikon atomu içermektedir. Çoğu kil mineralinde birim katmanlar birbirine paralel olarak tutunurlar. Birim katmanlar da birbirlerine yüzey-yüzey şeklinde tutunduklarında kristal örgüyü oluştururlar (Tezcan, 2008).



Şekil 2.4: Bir SiO_4^{4-} tetrahedrali (soldaki) ve Al(OH)_6^{6-} oktahedrali (Sağdaki) yapı modelleri (Uğur, 2005).

Büyük olan küreler OH ve O iyonlarını temsil etmekte, küçük kürelerse merkez katyonları olarak ifade etmektedir. Şekil 2.4.'de büyük ve küçük küreler görülmektedir. Solda bulunan Si tetrahedral yapıda, sağda bulunan Al ise oktahedral yapıda bulunmaktadır. Tetrahedral merkezlerinin hepsi, merkez iyonlarınca doldurulmuştur. Oktahedral merkezleriye ya $2/3$ oranında ya da aynı şekilde tamamen doldurulmuşlardır. Oktahedrallerin tamamının doldurulmuş olduğu mineraller (3/3) trioktahedrik, $2/3$ oranındakileri ise dioktahedrik olarak adlandırılmaktadır. Fakat bu ikisi arasında da geçit durumlar mevcuttur.

Tabaka silikatlarının içindeki oktahedraller ve tetrahedraller ortak OH ve O iyonlarıyla tabaka biçiminde bileşirler. Şekil 2.5.'de tetrahedral tabakasındaki oksijen iyonlarının, ağ biçiminde örülmeleri gösterilmektedir. Sistematik olarak 3 tane oksijen iyonu arasında bulunan bir adet boşluk göze çarpmaktadır. Bahsedilen oksijen grupları tetrahedral tabanını oluşturmaktadır. Boşluğun içine silisyum iyonu girmektedir ve de 6 oksijen iyonu tarafından daire şeklinde çevrilmiş olan daha büyük bir serbest boş alan bulunmaktadır (Uğur, 2005).



Şekil 2.5: Oktahedral ve tetrahedral tabakalarının iki tabakalı minerallerdeki ve üç tabakalı minerallerdeki (altta) dizilişlerinin şekilleri (Jasmund, 1979).

Oktahedral ile tetrahedral tabakaları, ortak oksijen iyonları yardımıyla birbirlerine bağlanmıştır (Şekil 2.5).

Oktahedral ve tetrahedralin eskisinden anlaşılır görünmesi amacı ile OH ve O iyonlar aşırı küçük gösterilmektedir. Aslında, oldukça büyüklüktedir ve buna bağlı olarak merkez katyonlarının tamamını kapatmaktadırlar (Uğur, 2005).

2.1.1.1 Kil minerallerinin sınıflandırılmaları

Kil minerallerinin en önemlileri kaolin, illit, karışık tabakalı ve smektit grubu minerallerdir. Montmorillonitten izomorfik iyon değişimleriyle doğal bir şekilde oluşan kil mineralleri, smektit grubuna dâhildirler. Bazı smektit grubu elemanlarına ait formüller ile adlar aşağıda belirtildiği gibidir. Çizelge 2.1.'de görülen n mol H₂O, minerallerin gözeneklerinde doğal olarak bulunmakta ve zeolitik su olarak adlandırılmaktadır (Toprakezer, 2009).

Çizelge 2.1: Çeşitli kil minerallerinin formülleri (Toprakezer, 2009).

Kilin adı	Yapısal Formülü
Na ⁺ -Montmorillonit	Si ₈ (Al _{3,31} Mg _{0,66})O ₂₀ (OH) ₄ Na ⁺ _{0,66} . nH ₂ O
Ca ⁺⁺ - Montmorillonit	Si ₈ (Al _{3,31} Mg _{0,66}) O ₂₀ (OH) ₄ Ca ⁺⁺ _{0,33} . nH ₂ O
Beidellit	(Si _{7,33} Al _{0,67}) Al ₄ O ₂₀ (OH) ₄ Na ⁺ _{0,67} . nH ₂ O
Nontronit	(Si _{7,33} Al _{0,67}) Fe ₄ O ₂₀ (OH) ₄ Na ⁺ _{0,67} . nH ₂ O
Sepiolit	(Si _{7,33} Al _{0,67}) Mg ₆ O ₂₀ (OH) ₄ Na ⁺ _{0,67} . nH ₂ O
Vermikülit	(Si, Al) ₈ (Mg, Fe , Al) ₆ O ₂₀ (OH) ₄ Mg ⁺⁺ _{0,7} .nH ₂ O

Çizelge 2.2: Kil mineralleri kimyasal bileşimleri (% kütle göre) (Kanat, 2013).

Kil mineralleri	Al ₂ O ₃	Si O ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO
Kaolinit	38- 40	45- 48	--	--	--	--	--	--
Montmorillonit ve Nontronit	0- 28	42 -55	0- 0.5	0-30	0- 3	0 -3	0 -0.5	0-0.25
İllit	18- 31	50- 56	0- 0.8	2-5	0- 2	0 -1	4 -7	1 -4
Vermikülit	7- 18	33- 37	0- 0.6	3-12	0- 2	0 -0.4	0 -2	20-28
Klorit	12- 24	22- 35	--	0- 15	0- 2	0 -1	0 -1	12 -34

Genel anlamda kil minerallerini incelemeye aldığımızda kimyasal ve mineralojik yapılar bakımından magnezyum, sulu alüminyum ve demir silikat yapılarından meydana geldiği anlaşılmakla birlikte potasyum, kalsiyum ve diğer yapıdaki iyonları da içermektedirler. Çizelge 2.2.'de % kütle göre kimyasal bileşim oranları belirtilmiştir. Kil mineralleri, doğada az miktarda saf halde bulunsalar da genelde kil kayacının içine kil minerali olmayan diğer mineral yapılar girerek, kil mineralinin yapısında değişikliğe sebep olmaktadır. Montmorillonitten doğal olarak türemiş olan kil mineralleri ile izomorfik iyon değişimleri **smektit grubu** içinde toplanmışlardır.

Kil mineralleri, basit şekilde 3 ayrı sınıfa ayrılmıştır. Bunlar, kaolinit, illit ve montmorillonit grubu killer olarak gruplandırılırlar.

2.2 Montmorillonit

Montmorillonit $\text{Na}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$ ampirik formüle sahip olan mineraldir. Kristal yapısı, prizmatik-monoklinik, açık kahverengi, yeşilimsi ve sarıya kadar renklerde, ortalama yoğunluğu 2.35 g/cm^3 , molekül ağırlığı ise 549.07 g/mol olan ve $1.5 - 2$ sertlikte ince bir tozudur.

Montmorillonit kristalleri oldukça ince, taneli ve pek düzenli olmayan dış çizgilere sahiptirler. Genellikle montmorillonit kristali, 15–20 silikat biriminden oluşmaktadır (Erdem, 2007).

Şekil 2.6’ da MMT kilin minerali örneği gösterilmektedir.



Şekil 2.6. Montmorillonit kilin minerali örneği (İdiz, 2008).

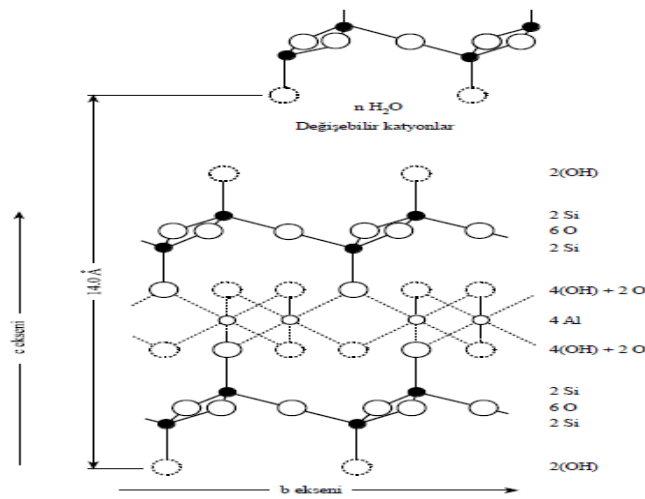
Montmorillonitin tiksotropik özelliği suyla temasa geçtikten sonra jel, çalkalandıktan sonra ise sıvı hale gelebilmesi özelliğidir. Bu özelliğinden dolayı mühendislik araştırmalarının çeşitli alanlarında çoğunlukla faydalanılır.

Montmorillonitlerde basal boşluk genişlemesinin büyüklüğü ile alakalı iki tip şişme vardır: Bu şişmeler ozmotik ve kristalsi şişmelerdir. Kristalsi şişme, su moleküllerinin birim tabakalararasına girmesinden sonra oluşur. Adsorplanmış olan suyun moleküllerinin birinci tabakası, hegzagonal yapıda olan oksijen atomlarına hidrojen bağlarıyla bağlanmasıyla oluşur. Montmorillonitlerin dönüşebilir katyon olarak Na^+ , Li^+ gibi hidratlı katyon yapılarına sahip olanları $30 - 40 \text{ \AA}$ 'a kadar şişmektedirler. Bazı zamanlarda da rakamlar yüzlere bile çıkabilmektedir. Bahsedilen şişmeye ‘ozmotik şişme’ denir (Erdem, 2007).

Montmorillonitler, çok değerlikli katyona (değişebilir katyon olarak) sahip olduklarında aşırı şişmez. Çünkü, katyon ve silikat tabakalarının aralarındaki çekme kuvvetlerinin iyon hidrasyonunun itici etkisinden daha baskın olmasına bağlı olmaktadır (Alemdar, 2001).

Ayrıca, montmorillonitler polar veya iyonik karakterde olan organik karışımların tabakalar arasına girmesine de olanak tanımaktadırlar. Organik karışımlar adsorpsiyonu ile organo-kompleks montmorillonitlerin oluşması gerçekleşmektedir. Kil minerallerine ait tabakalararasına büyük moleküllerin girmesiyle oluşan şişme, X ışınları kırınımı (XRD) tekniğiyle ölçülmektedir.

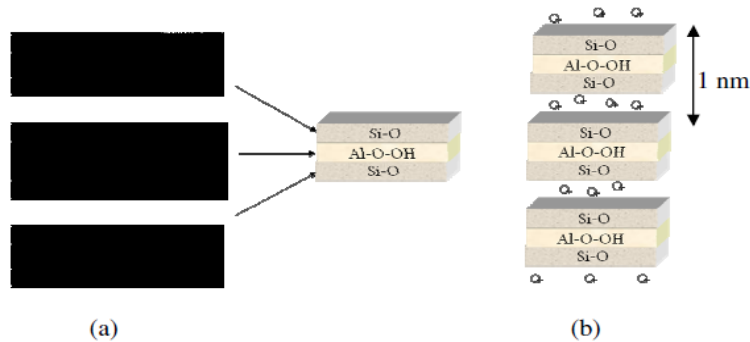
Montmorillonitler, smektit grubu killere dahildir ve de 2:1 tabakalı yapıya sahiptir. Montmorillonitin ait kristal yapının silisyum-oksijen (Si-O) tetrahedral tabaka ve iki (Si-O) tabaka arasında bulunan (Al-O-OH) oktahedral tabakalardan meydana geldiği görülmüştür. (SiO) tabakalarda, silisyum (Si) atomları dört oksijen atomuyla bağlandığı görülmüştür. Oksijen atomları, merkezde silisyum atomu olmak kaydıyla düzenli olarak tetrahedrona ait dört köşeye yerleştirilmiştir. Tabakalardaki bütün tetrahedronların dört oksijen atomundan üç tanesi komşu olan tetrahedral yapılar tarafından paylaştırılmıştır. Bütün tetrahedronların dördüncü oksijen atomları aşağıdaki şekilde görüldüğü üzere yukarıdan aşağıya olacak şekilde yönelmiş durumda ve de alümina oktahedral tabakasının (OH)hidroksil gruplarıyla birlikte aynı düzlemde olmaktadır. Oksijen atomlarının komşu oktahedranlar ile paylaşılması sonucunda oluşan yapı şekil 2.7’de gösterilmektedir.



Şekil 2.7: Montmorillonite ait Kristal Yapı (Erdem, 2007).

Al-O-OH tabakalarında Al atomları sekiz oksijen atomu ile veya bir oktahedranın altı köşesi üzerinde merkezleri olan Al atomlarının çevresinde yerleşmiş hidroksil (OH) grupları ile bağlı halde bulunmaktadır. Oksijen atomları veya hidroksil (OH) grupları birbirlerine iki paralel tabaka olacak şekilde uzanmaktadır. Hidroksil grupları ve oksijen atomları, hegzagonal sıkı yapı oluşturmaktadırlar. Oktahedral ve tetrahedral tabakalardaki aynı boyut ve birbiri benzeri simetri, oksijen atomlarının bu tabakaların aralarına paylaşılmasını sağlamaktadır. Tetrahedral tabakadan çıkan dördüncü oksijen atomu, oktahedral tabaka tarafından ortak kullanılmaktadır. Montmorillonitte bir alümina tabakası, oksijen atomlarını iki tetrahedral tabakayla paylaşmaktadır. Bu tip killer, üç (2:1) tabakalı mineral olarak adlandırılırlar. Böylece, bir oktahedral ve iki tetrahedral tabakadan oluşmuş olan yapı, bir birim hücre olarak tanımlanmaktadır. Bu tabakalar birbirlerine iyonik bağlar ile her bir birim hücreye birbirlerine zayıf vander waals kuvvetleriyle bağlı olmaktadır. Yüzlerce birim hücrenin üstüste gelmesiyle montmorillonit mineral oluşmaktadır (Erdem, 2007).

Bunun için sulu ortamlarda organik moleküller ve su molekülleri tabakaların arasına kolaylıkla girip, birim hücre genişlemesine yani kil şişmesine sebep olabilirler. Birim hücrelerin arasına giren moleküller birim hücrelerin birbirlerinden çok uzak ya da birbirlerine çok yakın yapılar oluşturmalarına sebep olabilirler. Şekil 2.8.'de birim hücreler arasına giren moleküller şematize edilmiştir. Montmorillonite ait kristal sistem ortorombik sistemdir. ($a \neq b \neq c$ ve $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) Fakat, bütün eksenler boyunca birim hücrelerin bütün dizilişleri periyodik olmamaktadır (İşçi, 2002).



Şekil 2.8: Montmorillonit tipi kilin a) birim, b) kristal yapı şematik gösterimi (Canbaz, 2008).

Türkiye’de en çok Ordu,Tokat, Artvin, Ankara ve Edirne’de bulunan montmorillonit endüstride çok farklı amaçlarda farklı alanlarda kullanılmaktadırlar. Başlıca kullanım alanları;

- i) Sondajlarda su kaçaklarını önlemek,
- ii) Çimento ve seramik sanayisinde dolgu malzemesi ihtiyacını karşılamak,
- iii) Atık suları temizlemek,
- iv) Hayvan yemi yapımında kullanmak,
- v) Şarap ve meyve sularının berraklaştırılmasında kullanmak üzere sıralanabilir (Günister, 2004).

Montmorillonitlerin tabakaları arasına polar ya da iyonik yapıda organik karışımların girmesi ile organomontmorillonitler oluşur. Organomontmorillonit sentezi sırasında kullanılan alkil amonyum tuzları ucuz olmaları, farklı alkil grubu içeren artı yüke sahip olmaları ve bunların kullanımı ile farklı yüzey özellikli organomontmorillonitlerin sentezlenmesini sağlaması açısından önem taşır. Bu yüzden, organomontmorillonitin adsorplayıcı olarak kullanılması, yüksek verim elde edilmesi, basit bir işlem olması ve organokilin tekrar kullanılabilir olması açısından önemlidir. Çünkü; bu katyonik tuzlar, içerdikleri hidrofobik uçlar vasıtasıyla, hidrofilik özellik gösteren kil yüzeyini, yüksek adsorpsiyon kapasiteli hidrofobik hale getirerek iyon değişim mekanizmasına uğrar. Organomontmorillonit, tekstil endüstrisine ait sıvı fabrika atıklarında bulunan bazik ve reaktif bir boyar madde olan metilen mavisi gibi su kirleticilerini kolaylıkla adsorplamaktadır (Bektaş, 2009).

2.2.1 Montmorillonitlerin kullanım alanları

Montmorillonitler, çok farklı endüstriyel alanlarda kullanılmakta olan birçok ticari ürün bileşiminde bulunabilmektedirler. Toprak ve killerde, MMT bulunması malzeme özellikleri açısından önemli ölçüde etkili olduğundan tarım, gıda, yapı mühendisliği, arıtma, seramik ve birçok çeşitli alanlarda yoğun bir şekilde kullanılmaktadırlar.

Su geçirmez malzeme üretiminde, suyun sertliğinin giderilmesinde, boya, ilaç, emaye ve kimya endüstrisinin farklı kollarında, sıva ve çimentolarda, kanal, baraj ve yol yapımlarında farklı kalite ve türlerde montmorillonitler

kullanılabilirler. Montmorillonitlerin plastisiteleri azsa seramikte ve sondaj çamurlarında kullanılmazlar. Ancak, bu montmorillonitler aktif hale getirildikleri zaman sıvı, katı ve madeni yağların arıtılmalarında ve de petrol sondaj borularında kullanılabilirler.

Likör, şarap, sirke ve meyve suları benzeri içeceklerde bulanıklığın açığa çıkmasına sebep olan yabancı maddeler, negatif yüklü MMT tanecikleri ile birleşip çökerler ve çözeltiyi berraklaştırırlar. İlaç sanayiinde vitaminlerin saflaştırılması ve hazırlanmasında, bir takım antibiyotiklerin kararlılığının sağlanması için montmorillonitler kullanılabilirler. Su tutma özellikleri yüksek olduğu için montmorillonitlerin söndürücü etkileri de yüksektir. Bunun için de yangın söndürücülerde kullanılabilirler. Süspansiyon ve dağılım özellikleri sebebiyle suyun arıtılmasında kullanılırlar. Biyolojik kirliliği yüksek olan radyoaktif maddelerin atık sularda bulunanları, kil mineralleri ile adsorplanarak temiz hale getirilebilir (Bektaş, 2009).

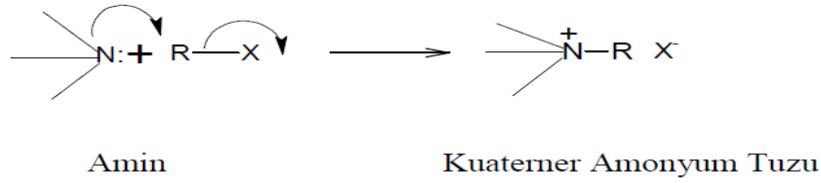
2.3 Kuarterner Amonyum Tuzları

Çeşitli yararlı özellikleri ve yüzey aktiviteleri yüzünden oldukça iyi bilinen kuarterner amonyum tuzları, yelpazesi geniş endüstriyel kullanım özelliğine sahip olmaktadır.

2.3.1 Kuarterner amonyum tuzlarının kullanım alanları

Killerle organik maddeler arasındaki etkileşim türleri; Genellikle, kuarterner amonyum tuzlarının C₈'den C₁₆ ya kadar alkil zinciri uzunluğunda suda çözünebilen bileşiklerdeki gibi, yüksek anti-mikrobiyal aktiviteye ve biyoaktiviteye sahip oldukları bilinmektedir. Örnek olarak; alkilbenzildimetilamonyum klorür'deki Pseudomonas aeruginosa'yı etkisiz hale getirebilmek amacıyla optimum alkil zinciri uzunluğunun, 14 karbon atomu olduğu elde edilmiştir. Antimikrobiyal kuarterner amonyum tuzlarının en fazla araştırılanlarından biri, n-C₈H₁₇ veya n-C₁₈H₃₇ alkil gruplarından herhangi birine sahip olan alkilbenzildimetilamonyum klorür homologlarının karışımlarından bir tanesi de benzalkonyum klorür olmaktadır (Uzan, 2011).

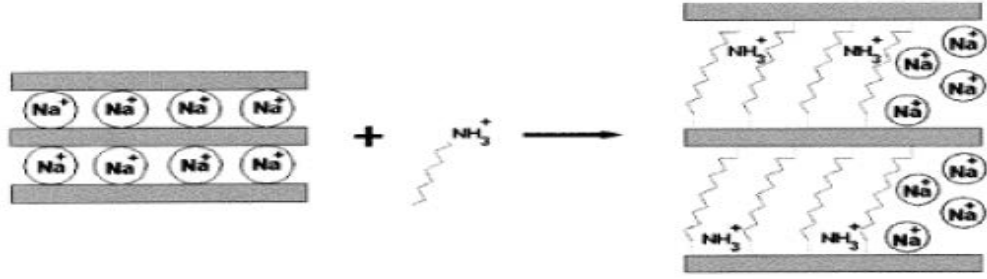
Aminler baz özelliği göstermelerine ek olarak, azot atomlarının üzerindeki paylaşılmamış elektron çiftinden dolayı nükleofil özelliği de gösterirler. Şekil 2.9.'da aminden kuaterner amonyum tuzu oluşumu gösterilmektedir.



Şekil 2.9: Kuaterner Amonyum Tuzu oluşumu (Anonim, 2007)

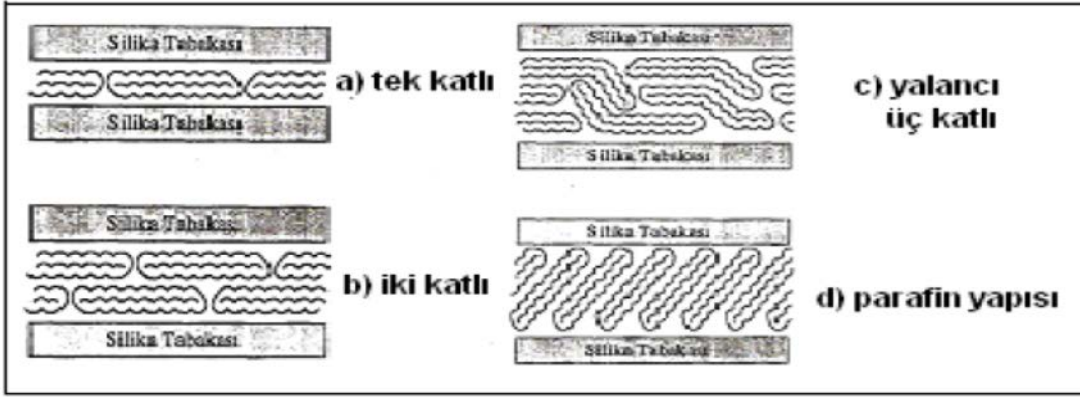
Genellikle, organokillerin hazırlanması sırasında dialkilamonyum, alkilamonyum yanında daha fazla olarak kuarternier amonyum katyonları kullanılır. Sözü geçen katyonların farklı aromatik hidrokarbon veya alkil grupları içermeleri, farklı yüzey ve reolojik özelliklerine sahip olan organokillerin meydana gelmesine imkan sağlamaktadır. Organokillerin hazırlanması sırasında yapıya katılan organik katyonların büyüklükleri ve kil yapılarının tabakaları arasındaki diziliş şekillerine göre organokilin adsorplama özelliğinde farklılık görülmektedir. Hidrofobik karakterine veya alkil zincir uzunluğuna bağlı olarak killer, yüzeye adsorplayıcı killer ve organofilik killer olmak kaydıyla iki bölüm altında incelenirler. Büyük R gruplu $[(CH_3)_3NR]^+$ ya da $[(CH_3)_2NRR']^+$ genel formüle sahip kuarternier amonyum katyonlarıyla oluşturulmuş olan organokiller **organofilik killer** olarak adlandırılır. Bunlara $R = C_{16}H_{33}$ olan heksadesiltrimetilamonyum (HDTMA), $R = C_{12}H_{25}$ olan dodesiltrimetilamonyum (DDTMA) ve $R = C_9H_{19}$ olan nontrimetilamonyum katyonlarıyla hazırlanmış olan killer örnek olarak verilebilir. Bahsedilen bu büyük katyonlar kildeki Ca^{++} ve Na^+ gibi değişme özelliği olan katyonlar ile stokiyometrik oranda yer değiştirebilirler. Kuarternier amonyum tuzlarından herhangi biriyle hidrofilik kile ait iyon değişim tepkimesinin şematize edilmiş hali Şekil 2.10.'da verilmektedir.

Kilin katmanlarının aralarına girmiş olan dialkilamonyum, kuarternier amonyum katyonları veya alkilamonyumun yönelmelerinin şekilleri, katyonun büyüklüğüne yani mineralin yük yoğunluğu ile alkil zincir uzunluğuna bağlı olarak değişir. Mineralin tabakalarının yüzeylerinde bulunan değiştirilebilen katyon yapılarına benzer, eksi yük fazlalığı yük yoğunluğu olarak adlandırılır.



Şekil 2.10: Hidrofilik kil ve herhangi bir kuarterner amonyum tuzu tepkimesinin şematize edilmiş olarak gösterimi (Kanat, 2013).

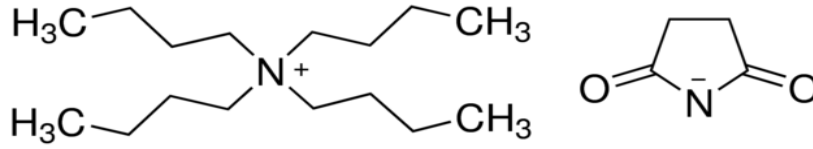
Söz edilen katyon yapılar, tabakalar arasında tek katlı, iki katlı, pseudo üç moleküler yapıda veya parafin yapı şeklinde dizilebilirler. Bu yönelmeler, Şekil 2.11’ de gösterilmektedir. Yük yoğunluğunun düşüklüğünde kısa zincirli katyon yapılar tek katlı halinde dizilmektedirler. Ancak, alkilamonyum zinciri yüke göre büyük veya muayyen bir zincir sayısında yük yoğunluğundan çok ise, alkilamonyum katyonları iki katlı olarak dizilmektedirler. Yük yoğunluğu yüksekse pseudo üç moleküller yük yoğunluğunun oldukça yüksek olması durumunda parafin yapı halinde yerleşmektedirler. Büyük organik katyonlar, kilin yüzeylerine yerleştiklerinde, alkil hidrokarbon gruplarından (R) oluşan bir organik faz oluşmaktadır. İyonik olmayan organik maddelerden özellikle organik kirleticiler için bu organik faz, bir dağılım alanı oluşturur. İşlemin mekanizması, oktanol veya hekzan benzeri organik çözücüler içindeki iyonik yapıda olmayan organik bileşiklerin çözümlerine benzer. Fakat, buradaki organik dağılım fazı, kil yüzeyi üzerinde sabit bulunur. Organokillerin oluşturulmaları amacıyla farklı organik katyonlar kullanılabilirdiği gibi organik asitler ve değişik polimerik maddeler de kullanılabilirler. Bu yöntemlerle elde edilmiş olan killerin gözenek yapısı ve adsorplama kapasiteleri gibi yüzey özellikleri, tabakaların arasına girmiş olan maddelerin kimyasal özelliklerine ve büyüklüğüne göre değişebilmektedir. Organo smektitlerin yüzey alanı, gözeneklilik ve tabakalar arası uzaklık benzeri yüzey özellikleri, tabakaların arasına girmiş olan kuarterner amonyum katyonu, alkil veya dialkil büyüklüğüne (zincir uzunluğuna) bağlı olarak değişir. Alkil zincir uzunluğunun artmasıyla tabakaların arasındaki uzaklık büyürken, yüzey alanı küçülmektedir. Fakat, gözeneklilik çok fazla değişmemektedir.



Şekil 2.11: Tabakalar arası alanda kuarterner amonyum katyonlarının yönlendirme şekilleri (Kanat, 2013).

2.3.2 Tetra bütül amonyum süksinimit

Molekül ağırlığı 340.54 g/mol olan ve kimyasal yapısı $C_{20}H_{40}N_2O_2$ olan tetra bütül amonyum süksinimit Şekil 2.12.' de şematize edilmiştir.



Şekil 2.12: Tetra bütül amonyum süksinimit yapısı (Anonim, 2016).

2.4 Organokiller

Organik yapılar olan yüzey aktif maddeler ile muamele edilen killer, organokil olarak nitelendirilmektedir. Organokil üretimi ve kullanım alanları günümüz koşullarında yaygınca çalışılmaktadır. Kil mineralleri arasında, smektitler, özellikle montmorillonit, büyük yüzey alanı, adsorpsiyon özellikleri, şişme davranışı, yüksek kation değişim kapasitesi gibi üstün özelliklerinden dolayı yaygın bir şekilde organokil hazırlamak için kullanılırlar. Montmorillonitin haricinde, hektorit, sentetik fluro-hektorit, sepiolit ve sentetik mika gibi diğer kil mineraller de kullanılır (Akbulut ve diğ. 2010).

Killerin organik maddelere karşı ilgilerini artırma amacıyla kil minerallerinin organik modifiye ediciler ile olan etkileşimi sonucunda, bu maddelerin nanokompozitlerin sentezlerinde ve de organik kirleticilerin sudan uzaklaştırılmaları benzeri organik alanlarda kullanılmaları, önemli stratejik bir aşama olmaktadır. Organokil üretimi, kil minerallerinin organik katyonlar ile olan etkileşimlerine dayanmaktadır. Bu süreç teknik olarak, çözeltideki mevcut

olan kuarternler amonyum katyonlarıyla kil tabakalarının arasındaki katyonların iyon değişimleridir (Pavia ve diğ., 2008).

Yukarıda bahsedildiği üzere, kil mineralleri, hidroksil veya altı oksijen ile oktehdral şekilde koordine edilen magnezyum veya alüminyum iyon olduğu aliminyum ve magnezyum oktehdral tabaka ve silika oksijen yüzlü levha ile birlikte küçük kristal parçalar içerir. Simektit mineraller net bir yüke sahiptir. Bu durumda, sodyum, potasyum ve kalsiyum gibi katyonlar tabakası elektriksel yükünü nötralize etmek için mineral yüzeyine çekilebilir. Organokiller kil mineralleri üzerine katyonik yüzey aktif maddeleri (mesela kuaterner amonyum tuzları gibi) ilave edilerek sentezlenir. Organik bir şekilde modifiye edilmemiş kilin d001 düzlemin tabakalar arası mesafesi nispeten küçük ve ara ortamı hidrofilitir. Killerin arasına yüzey aktif bileşenlerin arasındaki tabakalara hidrofiliten hidrofobiğe değiştirilse de, ayrıca büyük bir şekilde tabakaların bazal boşluklarını artırır.

Kil ile organik maddenin etkileşmesinin endüstri ve doğadaki önemi oldukça yüksektir. Topraktaki hayvan ve bitki kalıntılarında türeyen bir takım organik bileşiklerin bozunması sonucu meydana gelen ürünler, kil mineralleri tarafından kuvvetli bir şekilde adsorplanmaktadır. Bu etkileşmeyle organik madde ile kil arasında bir köprü oluşur. Bunun sonucunda ise toprağın havalanması ve nem oranı gibi özellikler değişmektedir. Diğer taraftan böcek öldürücü (insektisit) ve mantar öldürücü (herbisit) benzeri biyolojik aktif bileşikler, kil sayesinde adsorplanarak inaktif hale geçerler ya da, değişik şartlar altında tekrar aktif hale gelebilmekte veya kil yüzeyinde katalitik parçalanmaya uğrayıp öldürücü etkilerini tümünden kaybetmektedirler. Toprak üzerindeki öneminin yanı sıra, endüstri alanında da özellikle jelleştirici olarak kullanılan organokil kompleksleri, iyonlar, adsorplanmış moleküller veya polimerlerle kil minerali arasında olan etkileşmeler, elektrokimyasal, termodinamik, spektroskopik ve kromatografik yöntemler ile araştırılmaktadır.

Organokiller, tabakalarının arasına girmiş olan organik katyonun şekline ve büyüklüğüne göre farklı iki yapı gösterirler. Organik katyonların on karbon atomundan daha uzun zincir yapısını içeriğinde bulunduranları, katmanları aralarına girdiği zaman, farklı tabaka şeklinde mineral yüzeyinde bulunurlar. Bunların yapının içerisine girmelerinin sonucu d (001) katman kalınlığı,

montmorillonitte 1,79 -2,29 nm, vermikulit mineralindeyse 2,8 nm değerlerine ulaşır. Organik katyonların on karbon atomundan daha da kısa zincir uzunluğunda olanları, katmanları aralarına girdiklerinde ise alanların bazıları boş kalmaktadır. Bu şekildeki yerleşim sonucu, yüzeylerin katyonlar tarafınca örtünmeyen kısımları hidrofilik; yüzeyleri örtünen kısımlarıysa hidrofobik özellik gösterir. Yapıya kısa zincirli organik katyonların girmeleri sonucu d (001) katman kalınlığı, 1,38-1,52 nm değerine ulaşır (Önal 1997).

2.4.1 Organik killerin kullanım alanları

Yakın dönemde polimer ve polimer kompozitlerin özelliklerinin geliştirilmeleri için yapılan araştırmalarda polimer-tabakalı silikat nanokompozit yapıların öneminin anlaşılmasıyla bu konudaki yapılan karakterizasyon ve sentez araştırmaları gerek endüstriyel gerekse bilimsel (akademik) alanlarda büyük önem kazanmaktadır. Polimerin tabakalı yapıya girmesini sağlayıp, nanokompozit oluşturma amaçlanmaktadır. Montmorillonit kili tabakalı bir yapısı olmasından dolayı bu tür işlemler için son derece ideal inorganik bir malzemedir. Killer, polimerin birçok yapısal ve fiziksel özelliklerini değiştirebilirler. Günlük hayatın vazgeçilmez malzemelerinden olan polimerik malzemelerin mekanik, termal dayanımlarını arttırabilir, su duyarlılığını ve gaz geçirgenliğini azaltabilir, ateşe karşı göstermiş olduğu dayanıklılığını geliştirebilir. Kil katkısı ile gelişen özellikleri nedeniyle polimerin kullanım alanı artabileceği gibi yeni kullanım alanları da doğabilmektedir. Bu konuda kilin ve polimerlerin endüstrideki yerini güçlendiren birbirinden farklı bilimsel araştırmalar mevcuttur (Harrane, 2007).

Kilin değerlendirilmesinde endüstriyel kullanımlar için kimyasal bileşimden farklı olarak fiziksel özellikleri de önemli olmaktadır. Killerin kullanım alanlarına örnekler verecek olduğumuzda;

- Sondaj sanayisinde, sondaj çamuruna alternatif kullanılır.
- Döküm sanayisinde, kalıp genişlemelerinin ve deformasyonun önlenmesi amacıyla; silis kumunun içine yaklaşık %5 oranında katılarak kullanılır.
- Pelet sanayisinde, demir cevherlerinin peletlenme aşamalarında kullanılmaktadır.

- Gübre sanayisinde, granül gübre üretilmesinde taşıyıcı madde şeklinde; bitkiye verilen su dengesinin kontrol edilmesi, toprak havalanması ve sulama periyodundaki bitkiye gübrenin homojen olarak verilmesinin sağlanması amacıyla kullanılır.

- Kağıt sanayinde, modifiye edilip kalsitine alternatif kullanılır.

- Kedilerin kullanabilecekleri kum şeklinde kullanılır.

- Ağartma toprağı şeklinde, yenabilir yağların ağartılmalarında ve mineral yağların rejenerasyonlarında da kullanılmaktadırlar. Yağ sektöründeki ağartma toprağının işlevi, renk pigmentlerinin büyük oranlarda adsorplanmaları, sabun tutulmaları, serbest yağ asitlerindeki yükselişin önüne geçilmesi, oksidasyon ürünlerinin önlenmesi, filtrasyon hızının yüksek olması, yağların peroksit değerlerinin azaltılması ve de yağın içindeki ağır metallerin tutulmalarıdır (Kanat, 2013).

Organokiller birçok uygulamada sorbent olarak kullanılmaktadır. Bazı çalışmalarda organik katyonlar ile kil minerallerinin inorganik değişim katyonları yerine sudan organik kontaminantları uzaklaştırmak için oldukça gelişmiş tavrılara sebep olabileceğini göstermiştir. Literatürde organokilleri araştıran ve onları sorbent olarak uygulayan birçok yazarın olduğu görülmektedir. Genelde derlemelerde organokillerin 5 temel başlıkta uygulandığı görülmektedir. Bunlar; aromatik bileşenlerin, organik asitlerin, trikloroetilenin, pestisitlerin, herbisitlerin ve anyonik kontaminantların uzaklaştırılmasıdır.

Aromatik Bileşenler:

Aromatik atıklar çevre açısından giderek artan bir endişe haline gelmiştir. Organik killerden, çevreyi temizlemeye yönelik birçok çalışmada yararlanılmıştır. Yapılan bazı çalışmalarda aromatik kirleri uzaklaştırmak için organokiller kullanılmıştır (Yunfei, 2006)

2.4.2 Organokillerin karakterizasyon çeşitleri

Organokillerin çeşitli karakterizasyonları mevcuttur.

2.4.2.1 Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR)

İnfrared absorpsiyon spektroskopisi, hızlı, ekonomik, yapısal analizlerde evrensel bir şekilde uygulanan, örnekleri harcamayan bir fiziksel yöntem olmaktadır. Tekniğin oldukça çok yönlü olması hem kristal yapı

çalışmalarındaki fiziksel parametrelerin incelenmelerinde hem de bu iki madde arasında olan ilişkinin ve saflığın kontrol etmesinde çok yoğun bir şekilde kullanılır. IR tekniği, toprak bilimlerinde ve kil mineralojisinde de çok yaygın bir şekilde kullanılan basit bir teknik olmaktadır.

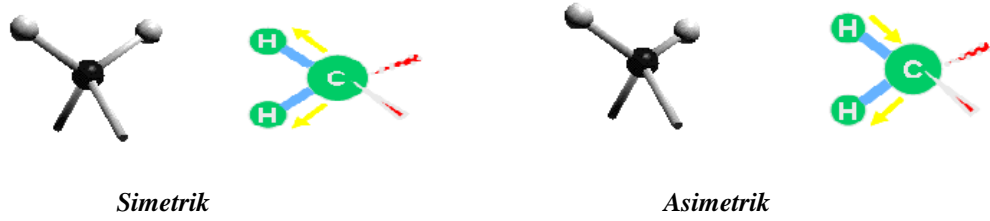
İnfrared ışınım, mikrodalgaların ve elektromagnetik spektrumdaki görünür bölgenin arasında bulunmakta ve dalga boyu, 0,8 - 500 μm (dalga sayısı: 12500-20 cm^{-1}) olan ışınımalar olmaktadır. 12500 - 4000 cm^{-1} bölgesindeki yakın infrared bölgesi, 4000 - 400 cm^{-1} bölgesindeki infrared ve 400 -20 cm^{-1} bölgesindeki ise uzak infrared bölgesi olarak adlandırılmaktadır. İnfrared spektrumları, iki çeşit bilgi verirler: (1) Organik bileşiklerdeki yapıda bulunan fonksiyonlu grupları tespit ederler. (2) İki organik bileşiğin aynı mı yoksa farklı mı olduğunu anlamamızı sağlarlar.

İnfrared bölgesindeki soğurma, moleküllerin dönme ve titreşme düzeyini uyarmaktadır. İnfrared ışınımın enerjisi, moleküldeki bağları bozmaya yetemez ve elektronik uyarma da yapamaz; ancak atomların kütesine, molekül geometrisine ve bağların gücüne göre titreşme genliğini yükseltir. İnfrared soğurma bantları olarak görülen titreşimler, moleküllerde atom gruplarının ve bağların dipol momentleri üzerinde değişiklik oluşturabilen titreşimler olmaktadır.

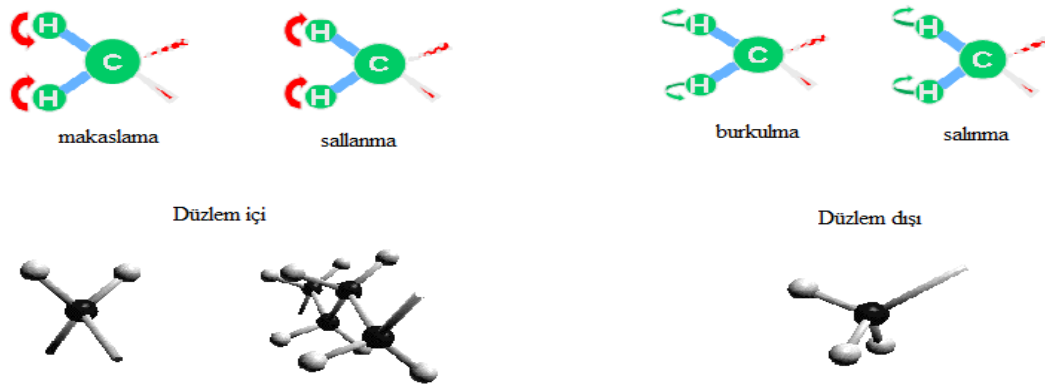
Moleküllerde bulunan titreşim hareketleri iki türlü olmaktadır. Bunlar, gerilme titreşimleri ve eğilme titreşimleri olmaktadır. Gerilme titreşmesi ile bağ eksenine doğrultusundaki ritmik hareketler olduğu anlaşılmaktadır. Eğilme titreşmesindeyse aynı bir atoma doğru olan bağlar aralarındaki açının değişmesi ve atom grubunun molekül içinde bulunan hareketleri anlaşılmaktadır. Eğilme titreşimleri, düzlem içi ve düzlem dışı olmak üzere iki türdürler. Gerilme titreşiminde iki atom arasında bulunan bağ eksenine boyunca atomlar arasındaki uzaklık sürekli değişir. Eğilme titreşimleri ise iki bağ arasında bulunan açının değişmesiyle karakterize edilirler ve dört tiptedirler. *Sallanma, salınma, burkulma ve makaslama*. Bu titreşim tipleri, Şekil 2.13. – 2.14.' de şematize edilmiş halde gösterilmektedir.

Aşağıdaki görülen titreşim çeşitlerinin tamamı da ikiden daha çok atom içeren bir molekülde mümkündürler. Bundan ayrı olarak da, titreşimler tek bir merkez atomundaki bağlar ile ilgiliyse, titreşimlerin örtüşmesi veya etkileşimi ortaya

çıkabilir. Bu etkileşme sonucunda, mevcut titreşimlerdeki özelliklerinde değişiklik olmaktadır.



Şekil 2.13: Gerilme titreşimleri (Baysal, 2010).



Şekil 2.14: Eğilme titreşimleri (Baysal, 2010).

Aromatik bileşiklerdeki C-H gerilme titreşimler, 3000 cm^{-1} ' in az miktarda üzerinde gözlemlenmektedir. Ayrıca, aromatik bileşiklerde 1450 cm^{-1} ile 1600 cm^{-1} arasında üç ya da dört C=C gerilme titreşimi bandları bulunur. 750 cm^{-1} ile 950 cm^{-1} arasında bulunan eğilme titreşiminin bantları ile 1600 cm^{-1} ile 2000 cm^{-1} arasındaki bu titreşimlere ait üst tonların sayıları ile birbirlerine kıyasla bağlı şiddetler, benzen halkasına kaç tane sübstitüentin bağlanmış olduklarını belirler. Ayrıca, sübstitüentlerin konumlarının da nerelerde olduğunu belirlemektedir.

Alifatik bileşiklerdeki C-H gerilme titreşimleri, 3000 cm^{-1} ' in azıcık aşağısında gözlemlenir. İlave olarak, 1400 cm^{-1} civarlarında bir çift C-H eğilme bandı mevcuttur. Alken türünden olan bileşiklerde ise C=C gerilme titreşimi, 1650 cm^{-1} civarında olmaktadır. Allenlerin (C=C=C) 1950 cm^{-1} ' de, ketenlerin (C=C=O) 2150 cm^{-1} ' de ve izosiyanatların (-N=C=O) 2250 cm^{-1} ' de belirgin bantları mevcuttur. Alkinlerin 2200 cm^{-1} ' deki C≡C gerilme titreşimi, 3300 cm^{-1} ' de kuvvetli bir bant ile beraber çıkıyor ise terminal bir alkin (-C≡C-H) söz konusu olmaktadır.

Aldehitlerde 1700 cm^{-1} deki $\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşimi, 2800 cm^{-1} civarlarında bir ya da iki $\text{C}-\text{H}$ gerilme bandıyla beraber gözlemlenir. Lakton, ester ve karboksilli asitlerde $\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşimi, 1100 cm^{-1} ile 1300 cm^{-1} arasında oluşan $\text{C}-\text{O}$ gerilme titreşimiyle beraberdir. Ayrıca, karboksilli asitlerde ilave olarak 3000 cm^{-1} civarlarında $\text{O}-\text{H}$ gerilme titreşiminin sahip olduğu bant gözlemlenir. Amidlerde 1650 cm^{-1} civarlarındaki $\text{C}=\text{O}$ gerilme bandına, 3200 cm^{-1} - 3400 cm^{-1} civarlarında bir çift $\text{N}-\text{H}$ gerilme bandı da eşlik etmektedir. Asit anhidritlerde 1840 cm^{-1} ile 1770 cm^{-1} civarlarında bir çift bant gözlemlenmektedir. Fenol ile alkollerde serbest $\text{O}-\text{H}$ gerilmesi, 3600 cm^{-1} de bir keskin bant, hidrojen bağı $\text{O}-\text{H}$ gerilmesi, 3100 cm^{-1} ile 3500 cm^{-1} arasında bir geniş bant halinde gözlemlenir. İlave olarak, 1300 cm^{-1} civarlarında $\text{C}-\text{O}$ gerilme, 1000 cm^{-1} ile 1200 cm^{-1} arasında da $\text{O}-\text{H}$ eğilme bantlar mevcuttur.

Eterlerde, 1100 cm^{-1} ve 1200 cm^{-1} aralığında gözlemlenen $\text{C}-\text{O}$ gerilme bandı belirgin olmaktadır. Aminlerde, $\text{N}-\text{H}$ gerilme bantları, 3200 cm^{-1} ile 3500 cm^{-1} arasındadırlar ve hidrojen bağı oluşmasından $\text{O}-\text{H}$ grubunun olduğu kadar olmasa da düşük miktarda etkilenmektedirler. Aminlerdeki $\text{N}-\text{H}$ eğilme bandı, 1600 cm^{-1} de, $\text{C}-\text{N}$ gerilme bandıysa, 1300 cm^{-1} de açıkça gözlemlenir. Nitril bileşiklerinin 2200 cm^{-1} de olan bandı, oldukça belirgin olmaktadır. Nitro bileşiklerde asimetric ile simetric NO gerilme titreşimlerinin bantları, 1500 cm^{-1} ile 1600 cm^{-1} ve 1300 cm^{-1} ile 1400 cm^{-1} arasında olmaktadır.

Organik bileşiklerinde, fonksiyonlu gruplar için belli eğilme ve gerilme titreşimler olmaktadır. İnfrared bölgesi spektrumlarında, fonksiyonlu gruplar için belirgin soğurma bantlarının görüldüğü 1500 ile 4000 cm^{-1} arasındaki bölge ‘fonksiyonlu grup bölgesi’ olarak adlandırılır. 400 ile 1500 cm^{-1} arasındaki bölgede bulunan soğurma bantlarıysa tek tek fonksiyonlu gruplardan çok molekülün tamamının titreşmesine ait olmaktadır ve iki bileşiğin aynı olup olmadıklarının anlaşılması amacıyla incelenmektedir. Bu bölgeye ‘parmak izi bölgesi’ denmektedir. İnfrared spektrometrelerine ait spektrum kayıtların hızlarının düşük olması, dalga boyu kalibrasyonları ile duyarlılıklarının az olması gibi çeşitli sorunların varlığı bilinmektedir. Spektrum kaydı, biraz zaman aldığından hızlı işlemlere örnek olarak kromatografi kolonunun çıkışında bulunan maddelerde uygulanmaz. Çalışmalarda infrared spektrumları kayıtlarının yapılması amacıyla yeni yöntemlerden Michelson interferometresi kullanılmaktadır. İnterferogramın Fourier dönüşümünün gerçekleştirilmesi için

spektrofotometresinin eski yöntemine göre bir çok üstün özellikleri mevcuttur. Bütün dalga boylarını tek tek taramadığından spektrum birkaç saniye içinde alınmaktadır. Yüksek ayırmalı bir spektrum sonucuna sahip olunur. Spektrum dijital olarak kaydedildiği için bir karışımın analizinde bileşenlerden birisinin spektrum verileri karışımın spektrum verilerinden çıkartılarak, öteki bileşenlere ait spektrum verileri bulunabilir (Baysal, 2010).

2.4.2.2 X-Işını kırınımı cihazı (XRD)

XRD spektrumu, numunenin kristallik derecesi hakkında bilgi vermektedir. Geniş bandlar amorf yapıların, keskin pikler ise kristal yapıların göstergesi olmaktadır. XRD, tabakalar arası açılmış yapıları (intercalated) belirlemek için de kullanılan bir yöntemdir. Söz konusu organokiller, içerisinde korunan ve birbirini izleyen çok tabakalı yapılar içerir. XRD ile tabakalar arası uzaklık ölçülebilir (Kaplaner, 2010). XRD kırınımları, kristal faz varlığının belirlenmesi, faz bileşimi, gerilme, kristal yönelim, kusurlar ve tane boyutu gibi faza ait yapısal özellikleri elde etmek amacıyla kullanılan zararsız ve çok fonksiyonlu bir analizdir (Olad ve Naseri, 2010).

Tabakalar arası uzaklık değeri, tabakalı kil yapılarının en önemli özeliğidir ve kompozit sentezinin en önemli parametrelerinden birisidir. Bunun için doğal killerden başlayarak kompozit üretiminin en son aşamasına kadar tabakalar arası uzaklık değerleri belirlenmelidir. Bunun için, XRD analizi yapılır (Çalıklı, 2010).

Katı maddelerin büyük çoğunluğu kristal olmaktadır. Kristaller ise düzlem yüzeylerin sınırlandıkları üç boyutlu şekildedirler. Açıkların yüzeylerin kesiştiği yerlerde olanları, belirli bir madde için her zaman aynı olmakta ve bu maddeye ait karakteristik özellik olarak sayılabilmektedir.

Kristalin ideal olanı, özdeş yapıtaşlarının uzayda dizilişi ile oluşturulmaktadır. Basit kristallerde (gümüş, altın, demir, bakır, alüminyum ve alkali metaller) en küçük yapısal birimler tek atomlardır. Fakat, en küçük yapısal birim birkaç atom ya da molekül olabilmektedir.

Bütün kristallerin yapısı bir örgüyle tanımlanabilir. Bahsedilen örgünün her bir düğüm noktasındaki mevcut atomlar grubuna 'baz' denmektedir. Bazın uzayda tekrarlanması ile kristal oluşmaktadır. Bir örgü a_1 , a_2 , a_3 gibi üç temel öteleme vektörleriyle tanımlanmaktadır. Bu durumda, örgü, uzayda periyodik olarak

sıralanmış noktalar dizisidir. Bunun iki boyutlu karşılığı “ağ” adını alır. Örgü ile baz kavramları arasında olan bağıntıyı aşağıdaki gibi ifade edebiliriz:

$$\text{Örgü+Baz} = \text{Kristal yapı}$$

Uzaydaki herhangi bir kristal düzlem, aynı doğru düzlemi üzerinde olmayan üç noktayla belirlenmektedir. Ancak, bu noktalar farklı birer kristal eksen üzerinde bulunuyorlar ise, düzlemi belirtilen noktalara ait koordinatlar, a, b, c gibi örgü sabitleri cinsinden verilebilir.

Fakat, kristal yapı analizleri için daha kullanışlı olan bir yöntem, her bir düzlem için indisler tanımlanmalı ve bu indisleri belirleyen kurallarsa, aşağıda belirtilmiştir;

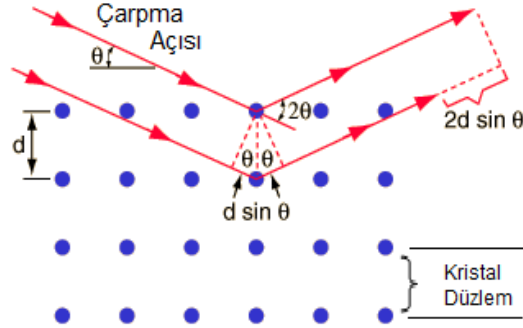
- Belirtilmek istenen düzlemin kristal eksenlerini kestiği noktalar, örgü sabitleri a, b, c cinsinden bulunurlar.

- Bu sayıların tersleri alınır. Ardından, aynı orana sahip olan en küçük üç tamsayı elde edilecek şekilde indirgenir. Bir parantez içinde (hkl) gösterilen bu sayı kümesi, o düzlemin indisi olur. Bu indisler (hkl), bir düzlem ya da birbirine paralel olan bütün düzlemleri belirtebilmektedir. Bir düzlem, eksenlerin bir tanesini negatif olan tarafta keser ise buna karşılık olarak düşen indis negatif olmakta ve bu indis üzerinde bir “ - “ işareti ile gösterilmektedir.

Kristal yapı, elektron, foton ve nötronların kırınımı yolu ile incelenmektedir. Kırınım, kristal yapısına ve dalga boyuna bağlı olmaktadır. W.L. Bragg tarafından bir kristalden kırınım olayının basit bir açıklaması yapılmıştır. Gelen bir dalganın kristaldeki atomların oluşturmuş olduğu düzlem tabakalardan yansımasının bir düzlem aynada olduğu gibi (geliş açısı= yansıma açısı) olduğunu farzedelim. Kırınım olayı, farklı tabakalardan yansıyan dalgaların girişimleri sonucunda oluşmaktadır. Burada yansıma sırasında x-ışınlarının elastik olarak saçıldıkları, yani enerjilerinin değişmediği varsayılmaktadır.

Paralel örgü düzlemlerinin d aralıklarıyla sıralandıklarını farzedelim. Gelen ışın, kâğıt düzlemi içerisinde. Komşu iki düzlemden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı, $2d \sin\theta$ olur. θ düzlemler ile olan açıdır. Yapıcı girişim olayı için ardışık düzlemlerden yansıyan ışınlar arasındaki bu yol farkının dalga boyunun tam katları olması gerekmektedir: $2d \sin\theta = n\lambda$. Bu ‘Bragg yasası’ olmaktadır. Bragg yansımasının gerçekleşmesi için $\lambda < 2d$ olmak zorundadır (Baysal, 2010).

Bu eşitliğin önemli sonucu, belirli bir çarpma açısında, sadece belirli dalga boyuna sahip X-ışınları aynı fazda kalırlar ve daha sonra yeniden kuvvetlendirilerek Şekil 2.15.' de görüldüğü gibi kristal tarafından kırılır (Kaplaner, 2010).



Şekil 2.15: X-ışınlarının kristal düzlemler tarafından kırılması (Kaplaner, 2010).

Bir tek düzlemden olan yansıma, düzlem ayna gibi olmasına rağmen, ancak belirli θ açılarında tüm paralel düzlemlerden yansıyan ışınlar, yapıcı girişim sonucu kuvvetli bir yansımanın oluşumuna sebep olurlar. Her düzlem, ideal bir yansıtıcı olsa idi, yalnızca birinci düzlemden yansıma olurdu ve de her dalga boyunda yansıma gerçekleşirdi. Ancak, her düzlem gelen ışının sadece 10^{-3} - 10^{-5} oranlarında yansıtır ve ideal bir kristalde Bragg yansımasının oluşması için, 10^3 - 10^5 sayıda düzlem gerekebilir. X-ışınlarıyla yapılan kristalografi çalışmalarında tek kristal ve toz kırınım yöntemi kullanılmaktadır. Tek kristal yönteminde, X-ışınları bir kolimatör yardımıyla filtre edilip, döner bir eksen üzerine takılı örnek kristalinin üzerine düşürülür ve kırınıma uğrayarak kristalden çıkan demet, kristali saran bir fotoğraf filmi üzerine kaydedilir. Bu metotta dikkat edilmesi gereken önemli noktalardan bir tanesi de kristalin belirli düzlemlerinden herhangi birinin dönme eksenine paralel olarak yerleştirilmesidir. Bunu sağlamak amacı ile kristal bir ganyometre üzerine yerleştirilir. Bu metodtan sağlanan en büyük avantaj ise meydana gelen yansımada kristalin ayrı düzlemler takımına ait olan yansımalarının birbirinden kolayca ayrılabilmesidir.

Toz kırınım yöntemi, kristal yapı hakkında bilgi edinmek amacıyla en yaygın şekilde kullanılan yöntemlerden biridir. Toz kırınım yöntemine ait en büyük avantaj, tek bir kristal kullanmadan kristal deseninin bulunmasına olanak sağlayabilmesidir. Bu yöntemde, toz halini almış olan kristal örnekleri

üzerine belirli bir doğrultudan tek dalga boylu X-ışınları düşürülür. Örnek üzerine düşen X-ışınları, tek dalga boylu olmaktadır ve kristallerin bu ışının geliş doğrultusuna göre yönelmesi, değişik olacaktır.

Bu şekilde yönelen kristallerin çoğunda, kırınım için uygun yönelimler bulunmayabilir, fakat bir çoğu da uygun doğrultuda olacak ve hatta birbirlerinden çıkan kırınıma uğramış ışın demetlerini de kuvvetlendirecektir. Böylelikle toz örneğin kütlesi, olası bütün eksenlerin üzerinde bir kez çevrilen tek kristal gibi düşünülebilir ve bu kristalin verebileceği bütün parıldamaları verebilmektedir.

XRD analizi, kil minerallerinin özelliklerinin saptanmaları ile tanımlanmalarında kullanılan en güvenilir ve en hızlı yöntemlere örnek olmaktadır.

XRD analizi, organik killere ait tabaka aralarını ve polimer matrisi içinde bulunan dağılımlarını incelemekte sıkça kullanılan bir yöntem olmaktadır. Özellikle silikalara ait birbirini tekrar eden tabakalı yapılar, bu analizi öne çıkarmaktadırlar. Analizlerden elde edilmiş olan X-ışını kırınımı grafikleri, piklerin sapma yoğunluklarına göre yapının konvansiyonel, araya sokulmalı; interkale ya da yapraklanmış; eksfoliye olup olmadığına bakılması amacıyla kullanılmaktadır.

Silika tabakalarının aralarına polimer zincirlerinin sokulması, bazal genişlikte bir açılma oluşmasını sağlamaktadır. Bundan dolayı XRD karakteristik pikinde düşük açılara doğru kayma gözlemlenir. Araya sokulmalı bu yapılarda bazal genişlikte artma olmasına rağmen, tabakaların arasında çekici kuvvetler bulunmaktadır. Bu kuvvetler sayesinde tabakalar, düzen içinde birlikte bulunabilmektedirler (Baysal, 2010).

2.4.2.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskop, ışık yerine elektronların kullanılmış olduğu mikroskoptur. Herhangi bir örneğin içini veya yüzeyini elektronların yardımıyla gösteren büyüteçler ‘elektron mikroskobu’ olarak adlandırılır (Deniz, 2012).

Taramalı elektron mikroskop (Scanning electron microscopy), geçişli elektron mikroskop (Transmission electron microscopy-TEM)’ndeki gibi, vakum sistemi, elektronik devreler ve elektron optik kolonundan oluşmaktadır. SEM’ de

yanlızca üç tane mercek olduğu için kolonunun boyu, TEM' inkiine göre daha kısadır ve örneğin altında mercek bulunmadığı için örnek yeri, daha geniş yapılmıştır. SEM' de örneklerin yüzeyleri incelendiği için, örneğin kalınlığı önemli olmamaktadır. Örnek boyunu sınırlayan tek parametreyse, örneğin yeri ve büyüklüğü olmaktadır. Bu da üretici firma tarafınca belirlenmektedir. SEM' de, TEM' de bulunmayan tarama ve gösterge devreleri bulunduğu için elektronik sistemi oldukça karmaşık olmaktadır. Elektron optik kolonunun tepesinde olan elektron tabancasından elde edilmiş olan elektron demeti, örneğin yüzeyinde 4 nm' den daha küçük yarıçaplı bir bölgeye odaklanabilmektedir. Örneğin üzerine odaklanmış olan bu elektron demeti, yüzeyi taramaktadır. Bu tarama sırasında ise elektron bombardımanı ile örneğin arasında bir takım etkileşimler olabilmektedir.

Etkileşimler ise genel anlamda aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Örneğin kendisi, ikincil elektron yaymaktadır.
- Primer elektronlardan bazıları, geri saçılmaktadır.
- Elektronlar örnek tarafından absorplanmaktadır.
- Örnek, X-ışınlarını yaymaktadır.

Öteki etkileşimlerden farklı bir şekilde, örnekten yayılan ikincil elektronlar, uygun bir dedektörün yardımı ile kaydedilirler. Elde edilmiş olan sinyaller güçlendirilirler. Tarama sırasında primer elektronlar ile eş zamanlı olarak elde edilen bu ikincil elektronlar, katot ışınları tüpündeki parlaklığın meydana getirilmesinde kullanılırlar. Bunun için, örnekten yayılan ikincil elektronların sayısı ile ekranda meydana gelen görüntü parlaklığı arasında doğrudan bir bağ mevcuttur. Monitörde görünen görüntü büyüklüğü ile örnek üzerinde taranan alan büyüklüğünün aralarındaki oranı, büyütme miktarını vermektedir.

$$\text{SEM Büyütme Oranı} = \frac{\text{Elektron demeti tarafından ekrana düşürülen bir çizginin uzunluğu}}{\text{Örnek üzerinde elektron demetinin bir izinin boyu}}$$

SEM' de çözünürlük ve büyütme tamamen, örneği tarayan ışın demetini kontrol eden elektronik devreler yardımıyla belirlenmektedir. Maksimum büyütme, genelde 300 000- 600 000X olmaktadır.

İlke olarak , SEM' de çözünürlük, örneğin üzerine gönderilmiş olan ışın demetinin yarıçapına bağlı olmak ile birlikte örneğe ve örneğin hazırlanma yöntemlerine de bağlı olmaktadır. İlave olarak, voltaj, ışık yoğunluğu, örneğin son lense olan uzaklığı, tarama hızı ile örneğin yüzeyinin detektöre göre açısı gibi çeşitli enstrümantal parametreler de rezolüsyonun üzerinde etkili olmaktadır. Optimum koşullarda 1 nm' lik rezolüsyona da çıkmak mümkün olmaktadır.

Herhangi bir örnek yüzeyi ile ilgili herhangi bir bilgi edinmek istendiği zaman, SEM kullanılabilir. Hatta elektronlar, örneğe çarptıkları zaman örnekten X- ışınları yayıldığı için, uygun bir detektör yardımı ile kantitatif analiz bile yapılabilir. Örneğin vakum altında elektron bombardımanına dayanabilmesi ise bunun için gerekli olan tek şart olmaktadır.

Genelde örnekler, temizleme ve sadece yüzey parlatma işlemlerine tabi tutulurlar. Fakat, sular gibi buharlaşıcı bileşen içeren örnekler, öncelikle vakum altında kurutulmalı ve çok iyi iletken olmayan, örnek olarak, polimerik malzemelere ait yüzeyler altın ya da karbon benzeri iletken maddeyle kaplanmalıdır. Altın, oldukça ince kaplandığı için ve çok iyi ikincil elektronlar ürettiği için net görüntü oluşumunu sağlamaktadır. Altın ya da daha ucuz bir yöntem olan karbon kaplama işlemi, örnek üzerine gelen elektron demetiyle örneğin elektriksel kontağının sağlanması, dolayısı ile tarama işlemi esnasında ekranda görüntü elde edilmesi amacıyla kullanılmaktadır.

Modifiye ve ham killere ait yüzey morfolojileri, SEM cihazı ile ölçülmektedir. Elektron mikroskobunun gelişmesi ile değişik türlerdeki kil mineralinin partikül boyutları ve şekillerinin belirlenebilmesi için olanak oluşmuştur. Literatürlerdeki elektron mikroskobu ile yürütülen araştırmalar göstermiştir ki, kil mineralinin türü, iyi ya da zayıf kristalli oluşu ve kaynağına göre mikroskoptan elde edilmiş olan görüntüler değişmektedir (Baysal, 2010).

3 MATERYAL VE METHOT

Na⁺-montmorillonitin yüzey aktif maddesi ile modifiye edildikten sonra oluşan organokil, çeşitli enstrümental analiz teknikleri ile karakterize edildi ve mikrobiyal etkinlik incelendi.

3.1 Kullanılan cihazlar ve aletler

Çalışmada çeşitli cihaz ve aletlerden yararlanılarak bulgular elde edildi.

3.1.1 Standart ısıtıcılı manyetik karıştırıcı

Sabit sıcaklıkta modifikasyonun gerçekleşmesi amacıyla gereken kil ve iyonik sıvıların karıştırılma işlemi için, Heidolph MR Hei Standart manyetik karıştırıcı kullanıldı. Kil-su süspansiyonunun ve modifiye edici-su bileşiminin karıştırılmasını sağlamak amacı ile kullanıldı. Bu aletin maksimum karıştırma hızı 1250 rpm dir ve maksimum olarak 300 °C'ye kadar ısıtma işlemlerini gerçekleştirir.

3.1.2 Vakum etüvü

Kullanılan etüv WTV Binder modelinde olup, modifikasyon işleminden sonra killerin 70 °C'de kurutulmaları aşamasında 3' er saatlik süre dilimlerinde kullanıldı.

3.1.3 Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR)

Kil ve organokile ait olan toz numunenin FTIR spektrumları, saf KBr içerisinde disk hazırlanıp, Yıldız Teknik Üniversitesinin Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Spectrum 100 modeli Perkin Elmer marka FTIR spektrometre cihazı kullanılarak ve 400 - 4000 cm⁻¹ dalga sayıları aralığında yapıldı.

3.1.4 X ışını kırınım cihazı (XRD)

Numunenin X-ray ölçümleri, Çanakkale 18 Mart Üniversitesinin Merkez Laboratuvarı'nda bulunan ve modeli PAN Alytical Empyrean olan XRD cihazı ile 2 - 80 θ aralığı ve 3 tarama hızı seviyesinde yapıldı.

3.1.5 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Numune yüzeylerinin mikrografları, Yıldız Teknik Üniversitesi'nde bulunan ve farklı büyütme oranlarında 37x-1.000.000x arası büyütme kapasitesine sahip olan Zeiss marka EVO LS 10 Model taramalı elektron mikroskobu ile alındı.

3.2 Kullanılan Materyal

Çalışmada karakterizasyon özelliklerinin ve mikrobiyal etkinliğin belirlenmesi doğrultusunda uygulanabilirliğine bağlı olarak kil numunesi kullanıldı.

3.2.1 Kullanılan kil

Firmasının Southern Clay Products olduğu montmorillonit kili, Na⁺-MMT formundadır. Kilin yoğunluğu, CEC, molekül ağırlığı, partikülün büyüklüğü, pH'ı, molekülün formülü, yüzey alanları gibi özellikler, tedarik eden firma tarafınca belirlenmiştir. Özellikler aşağıda Çizelge 3.1.'de verilmektedir.

Çizelge 3.1: Na⁺-MMT kili kimyasal ve fiziksel özelliklerinin değerleri (Kanat, 2013).

Molekülün formülü	(Na, Ca) 0.33 (Al, Mg) 2 Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ 6H ₂ O
Yoğunluğu (g / cm ³)	2.86
pH (%3 çözelti)	8
Yüzeyin alanı (m ² /g)	750
CEC (meg / 100g	92
Bileşimin Yüzdeleri	(%) 1.40Na, 2.44Ca, 9.99Al, 8.88Mg, 20.7Si, 35.53 O, 0.37H

3.3 Ham Kilin Hazırlanması

Modifiye edilecek olan Na^+ -Montmorillonit kili $110\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 10 saat boyunca bekletilip, kullanılmak üzere desikatör içinde tutuldu.

3.4 Kilin Modifikasyonu

Modifikasyona hazırlanmış ham kilden 1 gr ve 2 gr ayrı ayrı alınıp 25 ml ultra saf su ile 1 saat süreyle karıştırıldı.

Hazırlanan su-kil karışımlarına 0.001 mol tetra bütül amonyum süksinimit ile 2 ml ultra saf su karışımı yavaş yavaş eklenip 24 saat boyunca ağzı kapalı olarak karıştırıldı. 24 saat sonra mavi bant süzgeç kağıdıyla vakum altında süzüldü (Şekil 3.1). Elde edilen süzüntü birkaç kez ultra saf su ile yıkandı. 0.1 M NH_3 çözeltisiyle dekante edilen kısım test edildi ve tetra bütül amonyum süksinimit kalıp kalmadığına bakıldı. Süzülen sıvıya 0.1 M NH_3 damlatıldıktan sonra beyaz kalıntı olmadığı ve modifiye olmamış iyonların uzaklaştığı tespit edildi.

Yıkanan materyal $70\text{ }^\circ\text{C}$ 'de saat camı üzerinde 3 saat süreyle kurutuldu (Şekil 3.2). Kurduğundan emin olunduktan sonra kuruyan kil dövülerek toz haline getirildi (Şekil 3.3). Madde kaybı minimum olacak derecede deney tüpüne aktarıldı ve kodlama yapıldı (şekil 3.4).



Şekil 3.1: Kilin Vakum Altında Süzülmesi.



Şekil 3.2: Kilin kurutulmuş hali



Şekil 3.3: Kilin toz halini alması



Şekil 3.4: Killerin tüplere konulması

3.5 Kilde Mikrobiyolojik Analiz

Çalışmanın amacı, etken düzeyi farklı limitlerdeki tetra bütül amonyum süksinimit içeren killerin bakteriler üzerindeki antibakteriyel özelliğinin araştırılmasıdır. Öncelikle boncuklu saf kültür saklama vialinden BPW'a geçiş yapıldı. 24 saat sonra koloni sayısı ayarlamak için dilüsyon yapıldı. Dilüsyon için ringer solüsyonu kullanıldı. E.coli 10^{-7} dilüsyon düzeyinde 78 koloni sayıldı. Bunun çalışmamız için uygun sayı olduğuna karar verildi. Koloni sayısı ayarlandıktan sonra çalışmaya başlandı (FAD/BAM 2002).

Çalışma 2 paralelli olarak yapılmış olup, mililitresinde 80 koloni olarak ayarlanan 10'ar ml'lik dilüsyon solüsyonlarına 0.30 gr. (%3'lük) MMT, OMMT-2 ve OMMT-6 killeri katıldı. Bunlar, vortexte 2 dakika karıştırıldı. Karışımlardan kil dibe çökmeden petrilere 1'er ml aktarıldı. Döküm ısısına gelen (48-50 °C) koliform agardan 12-15 ml döküldü ve 8 hareketi yapıldı. Boş petrilere inoküle ettiğimiz sıvının dökülen besiyeri içerisinde iyice karıştırılarak homojen dağılması sağlanıp, donmaya bırakıldı. Donduktan sonra 24 saat 35 °C'de inkübasyona kaldırıldı. 24 saat sonunda koloni sayımları yapıldı.



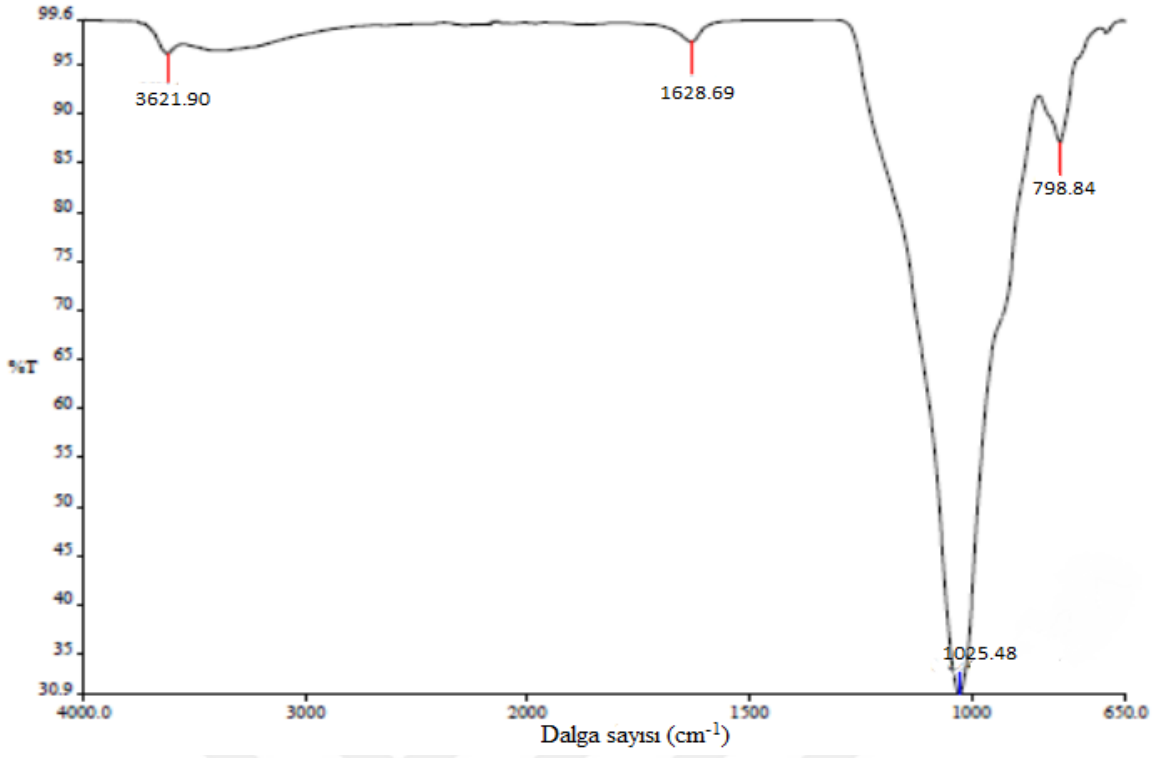
4 BULGULAR

Genellikle, organokil karakterizasyonu SEM, FTIR ve XRD gibi analiz yöntemleri ile yapılır. SEM analizi sayesinde modifiye edilmiş ve ham kilin görüntüleri kıyaslanarak elde edilen değişiklikler görsel olarak belirlenmektedir.

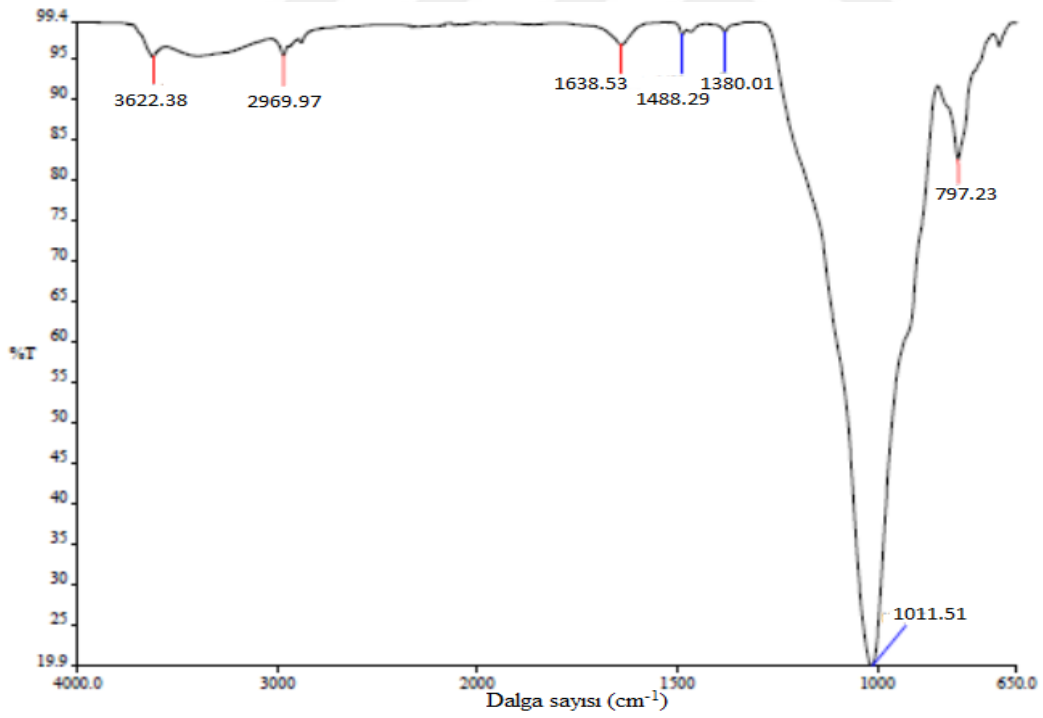
FTIR analiz yöntemiyle ise modifiye ediciye ait fonksiyonel grupların belirli pik yerlerinin tespiti ile kile bağlanıp bağlanmadıkları belirlenmektedir. Modifikasyondan sonra modifiye edicinin kilin tabakaları arasına katyon değişim reaksiyonuyla girip girmediği ve girmiş ise nasıl bir etki yaratmış olduğu, XRD analizi ile tabakalar arası mesafe ve yansıma açılarının hesaplanması ile bulunmaktadır.

4.1 FTIR Analiz Sonuçları

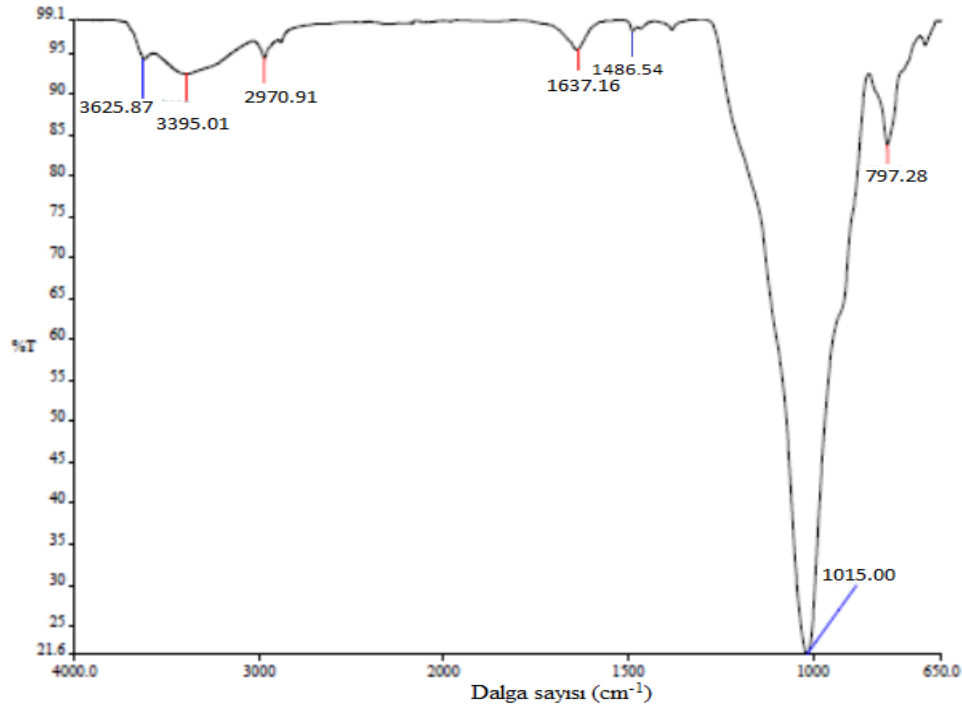
Modifiye edilmiş ve ham kil, kalitatif şekilde FTIR'la incelenip, kuarterner amonyum iyonlarının Na⁺-MMT'e bağlanıp bağlanmadıkları gözlemlendi. Montmorillonitlerde hem oktahedral hem de tetrahedral yapı birimleri mevcuttur. Montmorillonitler için en karakteristik olan FTIR'un absorpsiyon piklerine örnek olarak: 3620 cm⁻¹ ve 1630 cm⁻¹ civarında görülen pikler, H-OH titreşiminden ileri gelmektedirler (Şekil 4.1). 3622 cm⁻¹ O-H gerilme, 800 cm⁻¹ civarında görülen pikler O-H deformasyon, 770 cm⁻¹ Al-O-Si düzlem içi ve 820 cm⁻¹ Al-O düzlemdışı gerilme titreşimleri olmaktadır. 1010-1020 cm⁻¹ Si- O- Si asimetrik gerilme titreşimleridir.



Şekil 4.1. MMT-0 'in FTIR spektrumu (Kil: 4 g., T : 60 °C, t : 120 dk.)



Şekil 4.2: OMMT-2 ' nin FTIR spektrumu (Kil: 4 g., T : 60 °C, t : 120 dk.)



Şekil 4.3: OMMT-6 ' ın FTIR spektrumu (Kil : 4gr, T: 60 °C, t : 120 dk.)

Şekil 4.2' de ve Şekil 4.3' de $3622,38$ ve $3625,87$ cm^{-1} de OMMT-2 ve OMMT-6 killerinin yapısal OH gerilme pikleri görülmektedir. 3395.01 cm^{-1} de görülen pik ise kil tarafından adsorblanan serbest su moleküllerine aittir. Serbest su moleküllerine ait piklerden OMMT-6 ye ait olan spektrumdaki pikin daha şiddetli olması bu kilin suya daha duyarlı olduğunu göstermektedir.

Na^+ -Mt, OMMT-2 ve OMMT-6 yapısındaki Si-O ların gerilme piklerinin (1025.48 , 1011.51 ve 1015 cm^{-1}) özellikle OMMT-6'da, OMMT-2' den daha şiddetli olması SiO_2 'lerin fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Na^+ -Mt' da 1429 cm^{-1} civarındaki C-H simetrik ve C-H asimetrik bükülme pikleri görülmemektedir. Na^+ -Mt-0 kilinde bu bölgede pik görülmemesi saflaştırma sırasında organik malzemelerin tamamen uzaklaştırıldığını göstermektedir. 798 cm^{-1} ve 797 cm^{-1} Mg-Al-OH bükülme pikleri gözlenmektedir.

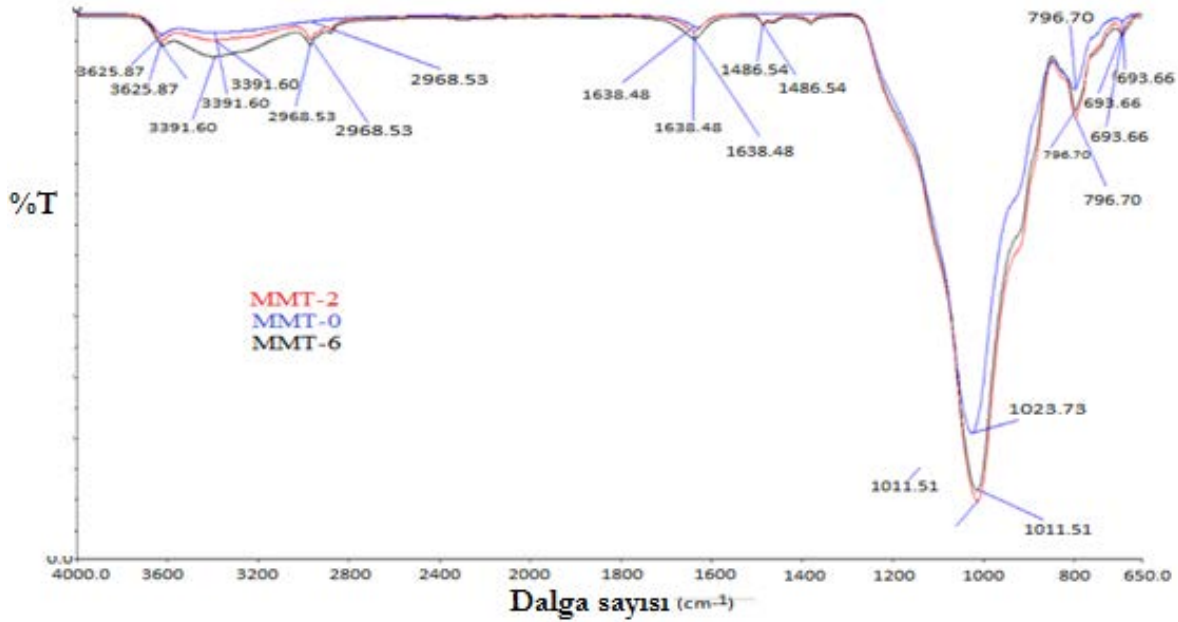
Hazırlanan organokillerde montmorillonitin yapısal OH pikleri Na^+ -Mt-0, OMMT-2 ve OMMT-6 için 3621.90 , 3622.38 ve 3625.87 cm^{-1} dalga boylarında belirmiştir. OMMT-6 'da 3395.01 cm^{-1} de serbest su pikleri gözlenmektedir. Na^+ -Mt-0' da olmayan 2969.97 ve 2970.91 cm^{-1} dalga boylarındaki C-H asimetrik ve C-H simetrik pikleri, ham kil numunelerine ilave edilen yüzey aktiflerin killere tutunduğunu ve organik olarak modifiye edildiğini

göstermektedir. OMMT-6'daki pikin OMMT-2'den daha şiddetli olması yüzey aktiflerin kil miktarı arttıkça kile daha çok tutunduklarını göstermektedir.

Üç kil numunesinin serbest su piklerinin şiddetleri karşılaştırıldığında suya en fazla ilgisi olan kil OMMT-6 dir (Şekil 4.4).

OMMT-2 ve OMMT-6 pikleri 1638.53 ve 1637.16 cm^{-1} olduğundan 1637 cm^{-1} civarında gözlenen H-O-H deformasyon piklerinin şiddetleri karşılaştırıldığında serbest su moleküllerinin pikleri ile uyumlu oldukları gözlenmektedir.

OMMT-2 ve OMMT-6 organokillerinde 3443 cm^{-1} dalga boyunda OH gerilme, 2969.97 , 2970.91 cm^{-1} de alkil C-H gerilme, 1488.29 , 1486.54 cm^{-1} de C-H bükülme ve 1011.51 , 1015.00 cm^{-1} de C-O gerilme pikleri görülmektedir. H-OH deformasyon pikleri nanokompozitlerin su içermesinden dolayı 1650 cm^{-1} civarında belirmiştir.



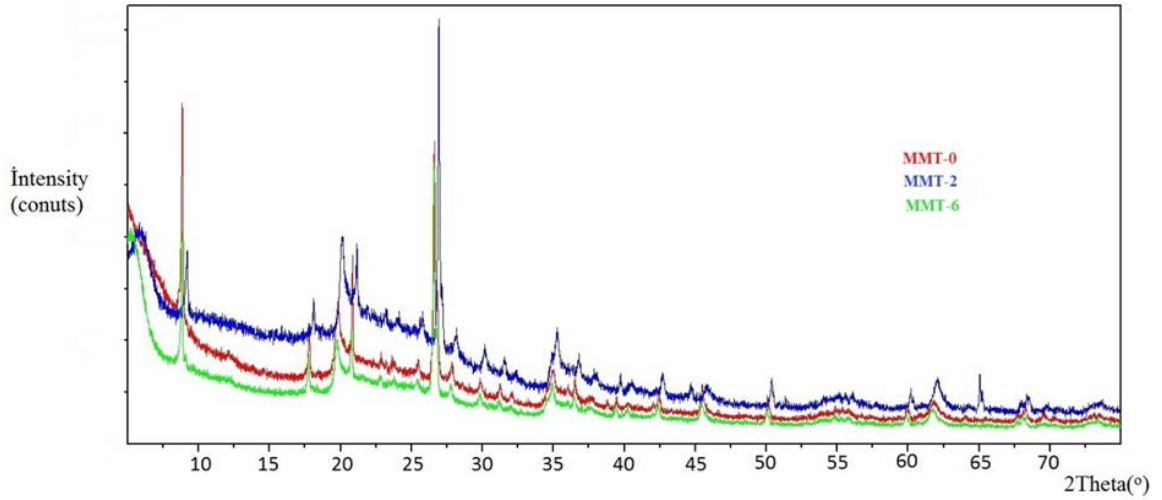
Şekil 4.4: MMT ve OMMT FTIR spektrumları (Kil : 4 g., T : 60 °C, t : 120 dk.)

4.2 XRD Analiz Sonuçları

Şekil 4.5. 'de MMT-0, OMMT-2 ve OMMT-6 'ları temsil eden XRD desenleri mevcuttur ve bu desenler karşılaştırmalı olarak görülebilirler. OMMT-2 'e ait olan eğride görülen 20° ile 26° civarında görülen kuvvetli pikler ve 36° deki zayıf pikler OMMT-2 parçacıklarının kristal yapıda olduklarını gösterir. OMMT-6 ' a ait olan eğride görülen 20° ile 26° civarında görülen kuvvetli

pikler ve 35° deki zayıf pikler de OMMT-6 parçacıklarının kristal yapıda olduklarını göstermektedir.

Organokillere ait d001 değerlerinin orijinal kilden daha fazla olduğu ve kilin kimyasal modifikasyonunun tabakalar arası boşluğun açılmasına neden olduğu XRD sonuçlarında görülmektedir. Ayrıca bu açılma modifiye ajanın zincir uzunluğuna bağlı olarak artmaktadır. Seride uzun zincirli tetra bütül amonyum süksinimit kullanılarak hazırlanan organokillerin d001 değerleri yüksek değerlikte ölçülmüştür. OMMT-6 'nın OMMT-2 'ye göre d001 değerlerinin yüksek olması tabakalar arası boşluğun fazla olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.5: Na⁺-MMT ile organokillerin XRD analiz sonuçları

Yukarıdaki grafikte ve Çizelge 4.1.'de görülen, montmorillonit maddesine ait (001) hkl düzleminin yansımaları, MMT, OMMT-2 ve OMMT-6 için sırası ile $2\Theta=8.814^\circ$, 8.130° ve 7.78° değerlerindeki keskin pikler olarak görülmektedirler. Bu değerlerin kullanılması ile Bragg eşitliğinden faydalanılarak yapılmış olan hesaplamalarda, bu örnekler için tabakaların aralarının mesafeleri; (d) MMT-0, OMMT-2 ve OMMT-6 için 7.227, 9.681 ve 10.060 Å olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar, montmorillonitin tabakaları arasındaki boşluklarına yüzey aktif iyonlarının girdiklerini gösterir. Böylelikle, tabakaların arasındaki mesafelerin artışına en büyük katkıyı, içermiş olduğu Na⁺-MMT miktarından dolayı OMMT-6 yapmaktadır. Ham kilde tabakalar arası mesafe 7.227 Å iken OMMT-6'da 10.060 Å'dir. Bu da, tabakalar arası mesafenin ham kile göre % 39,20'lik artışı olduğu anlamına gelmektedir.

Çizelge 4.1: Ham kilin ve organokillerin tabakaları arasında olan boşluk mesafeler

Numune	2θ	d (Å ⁰)
MMT(ham kil)	8.814	7.227
OMMT -2	8.130	9.681
OMMT -6	7.780	10.060

Bulunan sonuçları başka çalışmalarda olan sonuçlar ile kıyaslamak istersek; Na⁺-MMT'in tabakaları arasında olan mesafesi (d) 9.6 Å⁰ iken etanol aminle modifiye edildikten sonra ki mesafesi 14.26 Å⁰ ' a (% 48.5), dietanol amin ile modifiye edildikten sonra 13.94 Å⁰ a (% 45.20) çıkmıştır (Rehab ve Salahuddin, 2009). Farklı bir araştırmada ise dimetilbenzil hidrojenatla modifiye edildikten sonra Na⁺-MMT'nin tabakaları arası mesafesi (d) 12 Å⁰ 'dan 19. 20 Å⁰ a (% 60) çıkmıştır (Herrera- Alonso ve ark.2009). Bir diğer literatürdeyse Na⁺- MMT' in tabakaları arası mesafe(d) 12.80 Å⁰ iken; metilen-bis-orto-kloro anilinle modifiye edildikten sonra 15.10 Å⁰ a (% 18) çıkmıştır (Dan ve ark. 2006). N- etil pridinyum tetra floro boratla modifiye edilmiş olan Na⁺-MMT' in tabakaları arasındaki mesafe 11.70 Å⁰ 'dan 14. 10 Å⁰ a (% 20.50) çıkmıştır (Kim ve ark. 2006). Yukarıdaki sonuçlar, sentezlemiş olduğumuz organokillerin sonuçları ile kıyaslandığında literatüre katkı sağlayacak bir çalışma olarak düşünülebilmektedir. Çizelge 4.2.'de literatürdeki değerler ile bu çalışmada ki değerler kıyaslandı.

Çizelge 4.2: Modifikasyon sonucu tabakalar arası değişim sonuçları

Modifiye Edici	1. (d) aralığı (Å ⁰)	2. (d) aralığı (Å ⁰)	Verimlilik (%)	Referans
Etanol Amin	9.6	14.26	48.5	Rehab ve Salahuddin, 2009
Dietanol Amin	9.6	13.94	45.20	Rehab ve Salahuddin, 2009
Dimetilbenzil hidrojenat	12	19.20	60	Herrera- Alonso ve ark., 2009

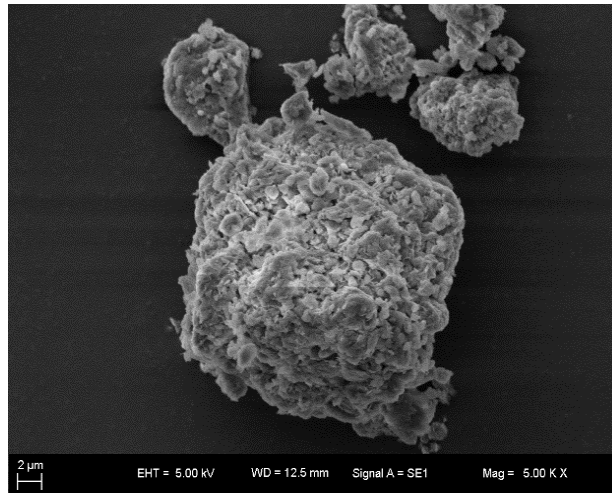
Çizelge 4.2: (devam) Modifikasyon sonucu tabakalar arası değişim sonuçları

Metilen-bis-orto-kloro anilin	12.80	15.10	18	Dan ve ark., 2006
N-etil pridinyum tetra floro borat	11.70	14.10	20.50	Kim ve ark., 2006
Tetra bütül amonyum süksinimit (1g.)	7.23	9.68	33.90	Binat., 2016
Tetra bütül amonyum süksinimit (2g.)	7.23	10.06	39.20	Binat., 2016

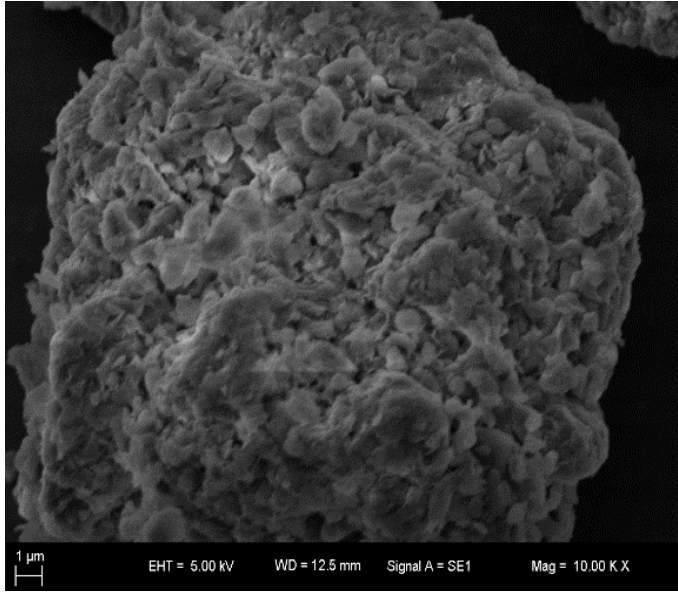
Yukarıda görülen sonuçlardan yola çıkılarak Şekil 4.5 grafiğinde görüldüğü üzere, yüzey aktif maddeler ile modifiye edilen killerin, tabakaları arası mesafelerini yükseltici etkilerini karşılaştırılacak olursak OMMT-6 > OMMT-2 sonucu ortaya çıkmaktadır. Tabakaların arasındaki mesafenin birbirine yakın bulunmasının sebebi, molekül boyutunun aynı olmasından kaynaklanmaktadır. Tabakalar arası mesafede OMMT-6'nın OMMT-2'den büyük olmasının sebebi ise, madde miktarının artmasıyla etkin yüzey alanının artmasına bağlı olduğu düşünülmektedir.

4.3 SEM Analiz Sonuçları

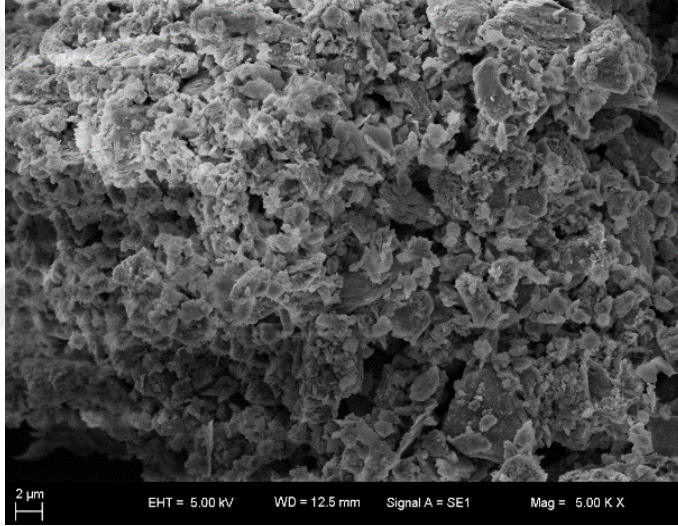
SEM analizlerinin sonuçları, genelde öteki yöntemleri (XRD ve FTIR) destekleme amacıyla da kullanılmaktadır.



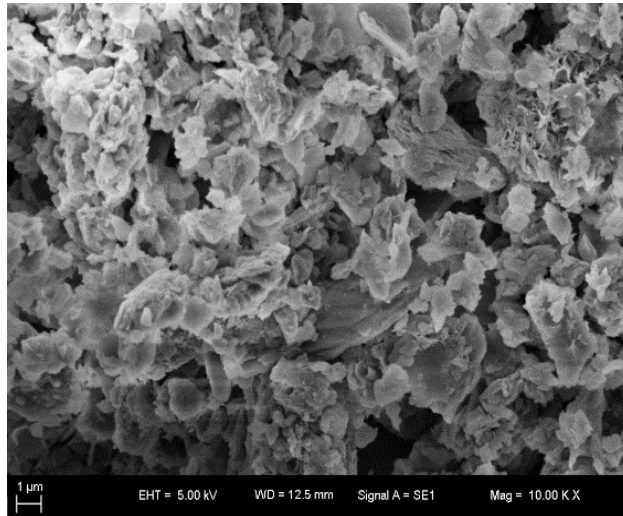
Şekil 4.6: MMT-0'nın SEM analizi(5.00 K X)



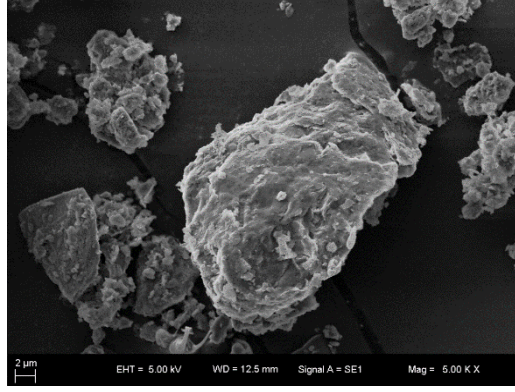
Şekil 4.7: MMT-0'ın SEM analizi(10.00 K X)



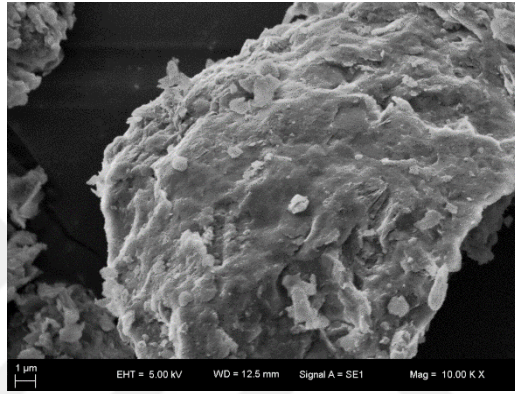
Şekil 4.8: OMMT-2'ın SEM analizi(5.00 K X)



Şekil 4.9: OMMT-2'ın SEM analizi(10.00 K X)



Şekil 4.10: OMMT-6'nin SEM analizi(5.00 K X)



Şekil 4.11: OMMT-6'nin SEM analizi(10.00 K X)

Elektron mikroskobu ile elde edilen montmorillonit mineralinin görüntüleri, genelde geniş dalgalı olan mozaik tabakasını anımsatan, düzensiz tüylerin benzeri olup oldukça küçük partiküller tarafından oluşmaktadır. Şekil 4.6-4.7' de de görülen saf montmorillonitten elde edilmiş olan görüntülerde, mineraldeki mevcut değişebilir olan katyonlara ait türler ile değişik miktarları, montmorillonitin yüzeyinde olan yansımaları değiştirdiği açıkça görülmektedir.

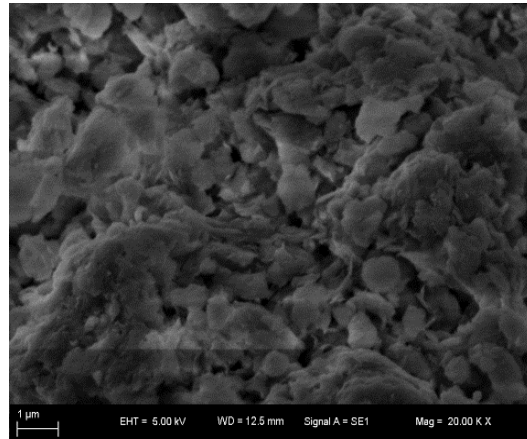
Yukarıdaki SEM görüntüleri üzerinden anlayabileceğimiz üzere, ham kilin ve modifiye edilmiş olan killerin morfolojik yapıları karşılaştırıldığında, kil yüzeylerinin görünümünde ayırt edilebilir farklılıkların olduğu görülebilmektedir. Bu görüntülerdeki temel farklılıklar, kil katmanlarının arasındaki mesafenin çoğalması ve kuarterner amonyum iyonlarının, kil tabakaları arasına yerleşmesidir. Modifikasyon sonucunda organik katyonların tabakalar arasına girmesiyle oluşan mesafenin artması, belirgin olarak görülebilmektedir. Bu sonuçlar XRD ile elde edilmiş olan sonuçlar ile uyusmaktadır.

Şekil 4.6-4.17’de görüldüğü gibi saf ve tetra bütül amonyum süksinimit içeren örneklerin morfolojik karakterizasyonu farklı büyütme oranlarında SEM analizi ile incelenmiştir. Şekil 4.13 saf montmorillonitin morfolojisini göstermektedir. Şekil 4.15 OMMT-2 örneğin film-hava yüzeyine yakın bölgenin SEM görüntüsüdür. Bu görüntüden tetra bütül amonyum süksinimitin film-hava yüzeyindeki bolluğu açıkça görülmektedir. Şekil 4.17 ise OMMT-6 örneğin film-hava yüzeyine yakın bölgenin SEM görüntüsüdür. Özellikle Şekil 4.9. ve Şekil 4.11. ‘de de görülmüş olduğu üzere OMMT-2 ve OMMT-6’nın kırılma yüzeylerinde sert kırılmalar görülmekle beraber karışmanın homojen olduğu kırılma yüzeylerinden görülmektedir.

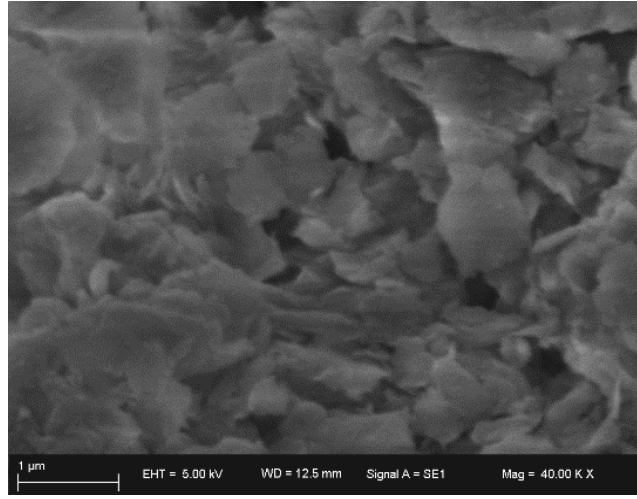
OMMT-2 ve OMMT-6 karşılaştırıldığında tetra bütül amonyum süksinimit varlığının artması kırılmış yüzeyi belirgin bir şekilde arttırdığı görülmüştür.

Organokillerin ve de ham kilin, yassı bir morfolojiye sahip olan partiküllerden oluştuğu görülür. İşlem görmeyen ham kilin yüzeyinde olan kırılmaları, organokillerin yüzeylerindeki kırılmalarla karşılaştırıldığında, kuarterner amonyum iyonları ile modifiye edilmiş olan killerin yüzeyi, ham kilin yüzeyine göre değiştiği, daha pürüzlü ve dolambaçlı yüzeylere bürünmüş oldukları görülür. Özellikle, bu görülen kırılmaların daha belirgin hale dönüşmeleri, yapıdaki çatlak oluşumlarının ilerlemesini önleyen bir durum olmaktadır. Çatlakların oluşumlarının önlenmesiyle darbelere karşı daha dayanıklı ve direnen bir yapının kazanılmış olduğunu belirtmektedir.

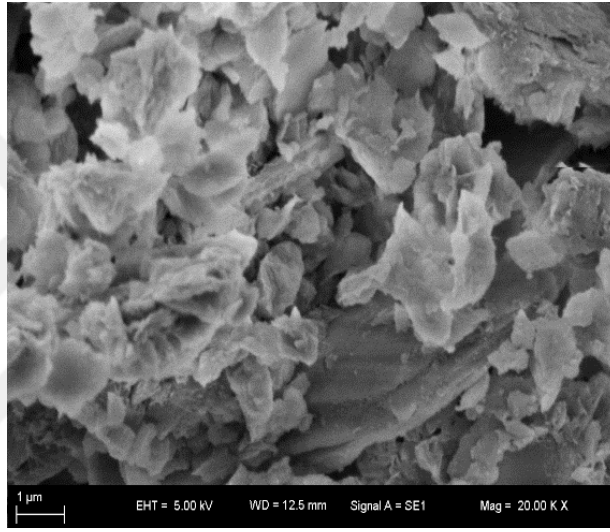
SEM görüntüleri ile bulunmuş olan sonuçlardan faydalanılarak yapılan yorumların, daha önceden yapılmış olan FTIR ile XRD analizlerindeki bulunan sonuçlar ile paralellik gösterdikleri görülmektedir.



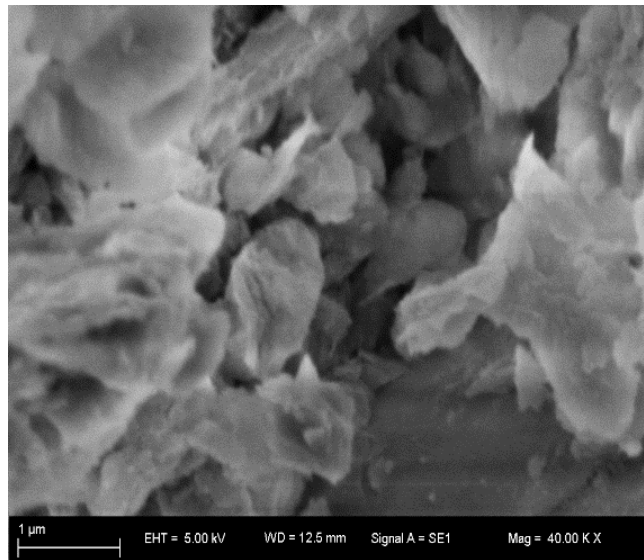
Şekil 4.12: MMT-0’ın SEM analizi(20.00 KX)



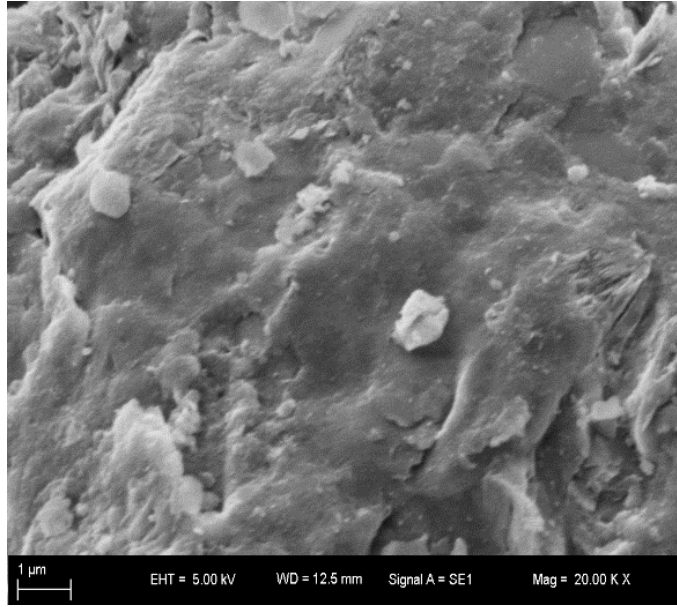
Şekil 4.13: MMT-0'ın SEM analizi(40.00 K X)



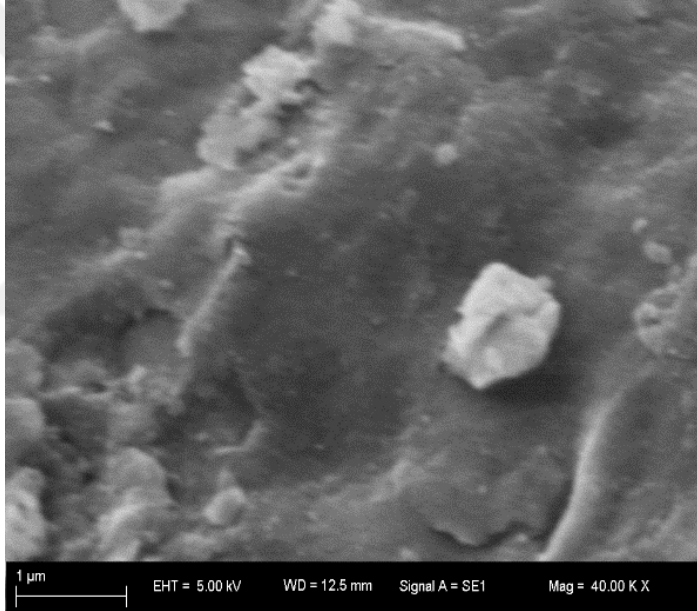
Şekil 4.14. OMMT-2'ın SEM analizi(20.00 K X)



Şekil 4.15. OMMT-2'ın SEM analizi(40.00 K X)



Şekil 4.16. OMMT-6'ın SEM analizi(20.00 K X)



Şekil 4.17. OMMT-6'ın SEM analizi(40.00 K X)

4.4 Mikrobiyolojik Analiz Sonuçları

Şekil 4.18'de ve Çizelge 4.3.'de görüldüğü üzere 2 paralelli yapılan E.coli çalışmasının kontrol ekimindeki koloni sayısı 74 kob/ml olduğu görülmüştür.

Gelişen E.coli bakterisine MMT ilave edilmesiyle belirlenen başlangıç değerinde 49 kob/ml, geçen 2 saatlik süre sonunda 6 kob/ml ve başlangıça göre 4 saat süre sonunda 2 kob/ml olduğu tespit edilmiştir.

OMMT-2'nin E.coli bakterisinin üzerine ilave edilmesi ile yapılan çalışmada başlangıçtaki E.coli koloni sayısının 49 kob/ml olduğu tespit edilmiştir. 2 saatlik süre sonrasında bu sayının 44 kob/ml olduğu ve 4 saatlik süre sonunda ise 49 kob/ml olduğu tespit edilmiştir. Yapılan bu çalışmada görüldüğü üzere başlangıç ile 2 ve 4 saatlik süre sonunda yapılan ölçümlerde çok da fark olmadığı tespit edilmiştir.

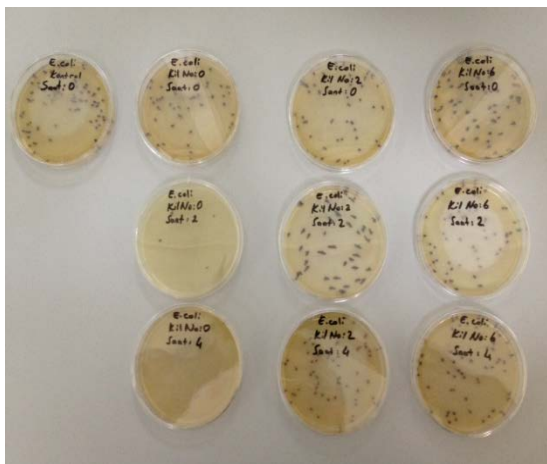
Yapılan diğer bir çalışmada ise E.coli bakterisinin üzerine OMMT-6'nin ilave edilmesi ile başlangıçtaki E.coli koloni sayısının 58 kob/ml olduğu görülmüştür. 2 saatlik süre sonunda bu sayının 61 kob/ml olduğu tespit edilmiş ve değer 4 saat sonunda ise 64 kob/ml olduğu az bir miktarda artarak değiştiği görülmüştür.

Çizelge 4.3: Belirli saat dilimlerindeki E.coli koloni sayımları (kob/ml)

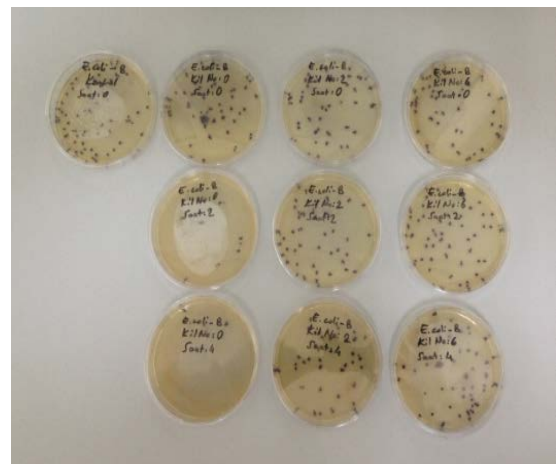
	MMT	OMMT-2	OMMT-6	Kontrol
0.saat	49	49	58	74
2.saat	6	44	61	
4.saat	2	49	64	

Mikrobiyolojik çalışmanın değerlendirilmesi olarak, saf kilde antibakteriyel özellik gözlemlenmiştir. Ama, kullanmış olduğumuz etken maddesinin ise saf kilin antibakteriyel özelliğini baskıladığı gözlemlenmiştir.

1. Paralel



2. Paralel



Şekil 4.18: E.coli koloni sayımları

Tetra bütül amonyum süksinimit katılmamış kil antibakteriyel özellik gösterirken, süksinimit-kil oranı fazla olan OMMT-2' de koloni sayısı artışı gözlemlenmezken, süksinimit-kil oranı yarı yarıya az olan OMMT-6'da ise koloni sayısında çok az miktarda artış gözlemlenmiştir (Şekil 4.18).



5 SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma sonucunda elde edilen sonuçların değerlendirilmeleri sonucunda çeşitli öneriler tarafımızca öngörülmektedir.

5.1 Sonuç

Kuarterner amonyum tuzlarıyla işlenerek literatürde yer almayan oldukça farklı ve geniş kapsamlı kullanım alanlarına sahip iki yeni organo montmorillonit hazırlanıp, karakterize edildi.

Karakterizasyon sonuçlarında kullandığımız organik bileşiğin montmorillonit kil tabakalarının arasına bağlandığını FTIR, XRD ve SEM sonuçlarında gözlemledik.

FTIR analiz sonuçlarında, 3395.01 cm^{-1} de görülen pik kil tarafından adsorblanan serbest su moleküllerini belirtmektedir. Söz konusu serbest su moleküllerine ait piklerden OMMT-6 ye ait olanın şiddetinin OMMT-2'den büyük olması bu kilin suya daha duyarlı olduğunu göstermektedir.

Hazırlanmış organokillerdeki montmorillonitin yapısal OH pikleri $\text{Na}^+\text{-Mt-0}$, OMMT-2 ve OMMT-6 için 3621.90 , 3622.38 ve 3625.87 cm^{-1} dalga boylarında belirmiştir. OMMT-6 'da 3395.01 cm^{-1} de serbest su pikleri gözlenmektedir. $\text{Na}^+\text{-Mt-0}$ ' da olmayan 2969.97 ve 2970.91 cm^{-1} dalga boylarındaki C-H asimetrik ve C-H simetrik pikleri, ham kil numunelerine ilave edilen yüzeyaktiflerin killere tutunduğunu ve organik olarak modifiye edildiklerini göstermektedir. OMMT-6'daki pikin OMMT-2'den daha şiddetli olması yüzeyaktiflerin bu kile daha fazla tutunduğunu gösterir.

XRD analiz sonuçlarında, OMMT-2 ve OMMT-6 numunelerine ait eğrilerde görülen 20° ile 26° civarlarındaki kuvvetli pikler ve 36° civarındaki zayıf pikler numunelerin parçacıklarının kristal yapıda olduklarını gösterir. 43° de görülen $\text{Na}^+\text{-MMT}$ piki ile aynı derecedeki OMMT-2 ve OMMT-6'nın piklerinin de bulunması kompozit parçacıklarının polimer matrisi içinde sarmalandıklarını göstermektedir. XRD sonuçları OMMT-6'nın az da olsa OMMT-2'den daha iyi

kristalliğe sahip olduğunu gösterir. Organokillere ait d001 değerlerinin Na⁺-MMT'den daha fazla olduğu ve kilin kimyasal modifikasyonunun tabakalar arası boşluğun açılmasına neden olduğu XRD sonuçlarında görülür. OMMT-6'nın OMMT-2'ye göre d001 değerlerinin yüksek olması tabakalar arası boşluğun fazla olduğunu gösterir. Tabakaların arasındaki mesafenin birbirine yakın bulunmasının sebebi, molekül boyutunun aynı olmasından kaynaklanmaktadır. Tabakalar arası mesafede OMMT-6'nın OMMT-2'den büyük olmasının sebebi ise, madde miktarının artmasıyla etkin yüzey alanının artmasına bağlı olduğunu düşünmekteyiz.

SEM görüntülerinde ham kilin ve modifiye edilmiş olan killerin morfolojik yapıları karşılaştırıldığında, kil yüzeylerinin görünümünde ayırtedilebilir farklılıkların olduğu görülür. Bu görüntülerdeki temel farklılıklar, kil katmanlarının arasındaki mesafenin çoğalması ve kuarterner amonyum iyonlarının, kil tabakaları arasına yerleşmesidir. Modifikasyon sonucunda organik katyonların tabakalar arasına girmesi ile oluşan mesafenin artması, belirgin olarak görülür. Bu sonuçlar, XRD ile elde edilen sonuçlar ile uyumlanmaktadır. OMMT-2 ve OMMT-6'nın kırılma yüzeylerinde sert kırılmalar görülmekle birlikte karışmanın homojen olduğu kırılma yüzeylerinden görülmektedir.

OMMT-2 ve OMMT-6 karşılaştırıldığında tetra bütül amonyum süksinimit varlığının artması kırılmış yüzeyi belirgin bir şekilde arttırdığı görülür. İşlem görmeyen ham kilin yüzeyinde olan kırılmalar, organokillerin yüzeylerindeki kırılmalarla karşılaştırıldığında, kuarterner amonyum iyonları ile modifiye edilmiş olan killere ait yüzeyler, ham killin yüzeyiyle kıyaslandıklarında daha pürüzlü ve dolambaçlı oldukları görülür. Görülen bu kırılmaların daha belirgin hale dönüşmeleri, yapıdaki çatlak oluşumlarının ilerlemelerini önleyen bir durum olmaktadır. Çatlakların oluşumlarının önlenmesiye darbelere karşı daha dayanıklı ve direnen bir yapının kazanılmış olduğunu gösterir.

SEM görüntüleri ile bulunmuş olan sonuçlardan faydalanılarak yapılan yorumların, daha önceden yapılmış olan FTIR ile XRD analizlerindeki bulunan sonuçlar ile paralellik gösterdikleri görülür.

Mikrobiyolojik analizlerin sonucunda, tetra bütül amonyum süksinimit katılmamış kilin antibakteriyel özellik gösterdiği ancak, kullanılmış olduğumuz

etken maddesinin ise saf kilin antibakteriyel özelliğini baskıladığı gözlemlenmiştir. Mikrobiyal gelişmelerinin devamlılığının sağlanması istenilen fermente ürünler gibi bazı gıdaların piyasaya arzında, ürünlerin bozulmaması için kuarterner amonyum tuzları ilavelerinin avantaj sağlayabileceği düşünülmektedir. Bu gibi ürünlerin geliştirilmesi için farklı miktarlardaki kuarterner amonyum tuzları ilavelerinin yapılmasının yararlı olabileceği de düşünülmektedir.

Genel anlamda, yapılan bu çalışmada killerin mekanik ve fizikokimyasal özellikleri özetlenip, kil minerallerinin çeşitlerine göre literatürden toplanıp derlenmiş olan veriler doğrultusunda kilin karakteristik özellikleri analiz edilip irdelenmiştir. Yapılan çalışmanın sonucunda ise farklı sonuçlar elde edilmiştir. Sonuç olarak, üretilen organokilin bulunan denel verilerin aralarındaki karşılaştırılmaları ve de literatürdeki sonuçları ile karşılaştırılmaları sonucunda, malzeme dünyasına oluşturmuş olduğu ham madde açısından ısıl dayanıklılık ve mekanik dayanıklılığa sahip, ekonomik, çevreye dost ve çeşitli uygulama alanlarına sahip, alternatif bir yeni ürün olarak katkılar yapabileceğini öngörmekteyiz. Sentezlediğimiz organokil aynı zamanda polimer kil nanokompozit sentezinde kullanılabilmesi gibi kolon dolgu maddesi olarak ayırma tekniklerinde de kullanılabilir.

5.2 Öneriler

- Yeni kuarterner amonyum tuzlarını sentezlemek,
- Hazırlanan organokiller ve kuarterner amonyum tuzlarının antimikrobiyal aktivitelerini mikroorganizmaların çeşitliliğini artırıp spesifik anlamda incelemek,
- Son ürün olarak hazırlanmış organokillerden faydalanarak kompozit malzemeler üretmek,
- Organik kirleticileri uzaklaştırma için organokilleri adsorplayıcı olarak kullanmak,
- Sahip olduğumuz organokilleri çeşitli özelliklere sahip boyarmaddelerin ortamdaki giderilmesinde kullanmak

- Yeni sentezlenecek farklı uzunluktaki zincirli kuarterner amonyum tuzları kullanıp, üretilmiş olan yeni organokilleri boyarmaddelerin ortamdaki uzaklaştırılmasında kullanma,
- Gıdalara kil ilave ederek antimikrobiyal bir yapı oluşturmak ve bu özelliği detaylı çalışmalar ile geliştirmek ve ambalaj filmleri oluşturmada kullanmak
- Uygun ambalaj materyallerinin kullanılarak gıdaların raf ömrünün artırılmasında farklı yapıların ilavesinin etkilerini incelemek



KAYNAKLAR

- Alemdar, A.**, (2001). Bentonit ve Montmorillonit Dispersiyonlarının Reolojik, Viskoelastik, Kolloidal Özellikleri Üzerine Organik ve İnorganik Tuzların Etkisi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Akbulut, S., Hamutçu, U., Arasan, S., Kurt, Z., N.**, (2010). Laboratuvarında Geliştirilen Bir Organokilin Bazı Geoteknik Özelliklerinin Araştırılması, Zemin Mekaniği ve Temel Mühendisliği Onüçüncü Ulusal Kongresi 30 Eylül - 1 Ekim 2010, İstanbul Kültür Üniversitesi, İstanbul.
- Anonim** (2007). Aminler Ve Diazonyum Bileşikleri, Fatih Üniversitesi, 2007.
- Anonim** (2016). Sigma-aldrich., *Tetrabutylammonium succinimide* <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/86841?lang=en®ion=TR>>
- Baysal, G.**, (2010). İyonik Sıvılarla Modifiye Edilmiş Montmorillonitle Polimer Nanokompozitlerin Hazırlanması, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Diyarbakır.
- Bektaş, N.**, (2009). Modifiye Montmorillonitlerin Hazırlanması ve Adsorpsiyon Kinetiklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Canbaz, E.G.**, (2008). Biyopolimer/Kil Nanokompozitlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Çalımlı, A.**, (2008) Nanokil-Polimer Kompozitlerinin Sentez ve Karakterizasyonu, Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Dan, C.H.; Lee, M.H.; Kim, Y.D.**, (2006). Effect Of Clay Modifiers on The Morphology And Physical Properties Of Thermoplastic Polyurethane / Clay Nanocomposites. *Polymer*, 47: 6718-6730.
- Deniz, M.**, (2012). Anilin Oksidatif Polimerleşmesi İle Çeşitli Takviye Malzemeli Kompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Çorum.
- Erdem, A.R.**, (2007). Mikrodalga İle Çapraz Bağlanan Epoksi Nanokompozitlerin Polidimetil Siloksan İle İyileştirilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Eşiyok, G.**, (2011). Çapraz Bağlı Polivinilpirolidon Nanokompozitlerinin Hazırlanması Ve Adsorpsiyon Kinetiklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Gültek, A.**, (1998). Kil- Polimer-sol-jel Hibrit Materyallerinin Sentezi ve Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi-Fen Enstitüsü, Ankara.
- Günister, E.**, (2004). Na-Aktif Bentonit-Su Sisteminde Partikül Etkileşimleri Üzerine BDTDACI ve DTABr Katyonik Yüze Aktiflerinin Etkisinin Reolojik

- ve Elektrokinetik Yöntemlerle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Harrane, A., Belbachir, M.,** (2007) Synthesis of Biodegradable Polycaprolactone/Montmorillonite Nanocomposites by Direct In-situ Polymerization Catalysed by Exchanged Clay, *Macromol. Symp.* 2007, 247, 379–384.
- Herrera-Alonso, J.M., Marand, E., Little, J.C.** (2009). Transport Properties in Polyurethane / Clay Nanocomposites As Barrier Materials: Effect of Processing Conditions. *Journal of Membrane Science*, 337(1-2): 208-214.
- İdiz, N.,** (2008). Montmorillonit Kilinin Değişik Metaller ile Desteklenmesi ve Oluşan Katalizörün Kullanım Alanlarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- İşçi, S.,** (2002). Bentonit Dispersiyonlarına Organik Ve İnorganik Katkıların Adsorbsiyonunun Reolojik Özellikleri Üzerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- İşçi, S.,** (2007). Kil/Pva Ve Organokil/PVA Nanokompozitlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- İşçi, S., Güngör N.,** (2007). Saflaştırılmış kil ve onun organokili ile hazırlanan kil-PVA nanokompozitlerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kanat, E.E.,** (2013). Yeni Organofilik Montmorillonitlerin Boyarmadde Uzaklaştırılmasında Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Diyarbakır.
- Kaplaner, S.,** (2010). Farklı Montmorillonit Tipi Killer Kullanılarak Polianilin Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kim, N.H., Malhotra, S.V., Xanthos, M.,** (2006). Modification of Cationic Nanoclays with Ionic Liquids. *Microporous and Mesoporous Materials*, 96: 29–35.
- Malayoğlu, U., Akar, A.,** (1995). Killerin Sınıflandırmasında ve Kullanım Alanlarının Saptanmasında Aranılan Kriterlerin İrdelenmesi, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu. İzmir.
- Olad, A., Naseri, B.,** (2010). Preparation, characterization and anticorrosive properties of a novel polyaniline/clinoptilolite nanocomposite. *Progress in Organic Coatings*, 67,233-238.
- Önal, M.** (1997). Reşadiye/Tokat Bentonitinden Elde Edilen Sodyum Montmorillonit ile Hazırlanan Organokillerin Adsorplama Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Öztürk, Y., E.,** (2012). Kil Mineralleri Açısından İnce Daneli Zeminlerin Fiziko-Kimyasal Özellikleri İle Kıvam Limitleri Arasındaki İlişkiler, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Niğde.
- Paiva, L.B., Morales, A.R., Díaz, F.R.V.,** (2008). Organoclays: Properties, preparation and applications . *Applied Clay Science* 42: 8–24.
- Rehab, A., Salahuddin, N.,** 2005 Nanocomposite Materials Based on Polyurethane Intercalated İnto Montmorillonite Clay. *Materials Science and Engineering A*, 399: 368-376.
- Şener, F.,** (2008). Metalosen Poliolefinlerle Polimer Nanokompozit Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- Tezcan, F.**, (2008). Aljinat/Kil Biyopolimer Nanokompozit Filmlerin Eldesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Toprakezer F.**, (2009). Nanokompozit Sentezinde Kullanılacak Na⁺-Bentonit Kilinin Saflaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Uğur, F.A.**, (2005). Kil Minerallerinin Radyoaktif Maddeleri Tutma Özelliklerinin, Kilin Yapısına ve İşlem Koşullarına Bağlılığının İncelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Uzan, S.**, (2011). Organokil Hazırlamada Yeni Kuarterner Amonyum Tuzlarını Modifiye Edici Olarak Kullanma, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Xi, Yunfei**, (2006). Sythesis, Characterisation and Application of Organoclays, Queensland University of Technology School of Physical and Chemical Sciences Inorganic Materia Research Group.
- Worrall, W.E.**, (1986). Clays and Ceramic Raw Materials, Elsevier, London.
- Ray, S.S., Okamoto, M., (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, Toyota Technological Institute, Japan.



ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Ziya BİNAT

Doğum Tarihi ve Yeri: 26.01.1984 Gönen/BALIKESİR

E-posta : ziyabinat@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

Lisans : 2008, Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü

