

**KİLLER ÜZERİNE ÇOK HALKALI ORGANİK
BİLEŞİKLERİN ADSORPSİYONU**

Elif Mine Öncü
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı
Ağustos-2006

JÜRİ ve ENSTİTÜ ONAYI

Elif Mine ÖNCÜ'nün "Killer Üzerine Çok Halkalı Organik Bileşiklerin Adsorpsiyonu" başlıklı Kimya Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 04/08/2006 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. ADNAN ÖZCAN
Üye	: Prof. Dr. TEVFIK GEDİKBEY
Üye	: Yard. Doç. Dr. ÜLKÜ DİLEK UYSAL

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

Enstitü Müdürü

ÖZET**Yüksek Lisans Tezi****KİLLER ÜZERİNE ÇOK HALKALI ORGANİK BİLEŞİKLERİN
ADSORPSİYONU****Elif Mine ÖNCÜ****Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı****Danışman: Doç. Dr. Adnan ÖZCAN
2006, 93 sayfa**

Bu çalışmada, doğal killere olan bentonit ve sepiyolit önce Na-bentonit ve Na-sepiyolit formuna dönüştürülmüş ve daha sonra da yüzey aktif madde olan heksadesiltrimetilamonyum (HDTMA) bromür $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}]$ ile HDTMA-bentonit ve HDTMA-sepiyolit elde etmek için modifiye edilmiştir. Çok halkalı aromatik bileşiklerden (PAH) ikisi olan naftalin ve fenantrenin Na-bentonit, Na-sepiyolit, HDTMA-bentonit ve HDTMA-sepiyolit üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Na-bentonit ve Na-sepiyolit HDTMA ile modifikasyondan sonra adsorpsiyon değerlerinin arttığı görülmüştür. Adsorpsiyonda pH, etkileşim zamanı ve sıcaklık gibi parametreler test edilmiştir. Naftalin ve fenantren için maksimum adsorpsiyon değerleri nötr pH'larda gözlenmiştir. Yalancı-birinci ve yalancı-ikinci derece kinetik modeller deneysel verilere uygulanarak hız sabitleri çıkartılmıştır. Adsorpsiyonun yalancı-ikinci dereceden kinetik model (çok yüksek r^2 değerleri) ile uyumlu olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Çok Halkalı Aromatik Bileşikler (PAH), Naftalin, Fenantren, Çevre Kirliliği, Adsorpsiyon, Kil, Na-bentonit, Na-sepiyolit, HDTMA-bentonit, HDTMA-sepiyolit.

ABSTRACT**Master of Science Thesis****ADSORPTION OF POLYCYCLIC ORGANIC COMPOUNDS ON CLAYS****Elif Mine ÖNCÜ****Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemistry Program****Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Adnan ÖZCAN
2006, 93 pages**

In this research, firstly the natural clay minerals, which are bentonite and sepiolite, were transformed into Na-bentonite and Na-sepiolite forms and then Na-bentonite and Na-sepiolite were modified by hexadecyltrimethylammonium (HDTMA) bromide $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}]$ to obtain HDTMA-bentonite and HDTMA-sepiolite. The adsorption of naphthalene and phenanthrene, which are polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), onto Na-bentonite, Na-sepiolite, HDTMA-bentonite and HDTMA-sepiolite was investigated. The adsorption capacities were considerably increased for HDTMA-bentonite and HDTMA-sepiolite obtained from the modification of Na-bentonite and Na-sepiolite, respectively. The adsorption was examined by the varying parameters including pH, contact time and temperature. The maximum adsorption of naphthalene and phenanthrene were observed at neutral pH values. The pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models were applied to experimental data and the rate constants were evaluated. According to this, the adsorption of naphthalene and phenanthrene dynamic data fit well with the pseudo-second order kinetic model (with high correlation coefficients).

Keywords: Polycyclic Aromatic Compounds (PAH), Naphthalene, Phenanthrene, Environmental Pollution, Adsorption, Clay, Na-bentonite, Na-sepiolite, HDTMA-bentonite, HDTMA-sepiolite.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında konu seçiminde, oluşturulmasında, deneysel çalışmalarında ve tamamlanmasında, hoşgörülü davranan ve her türlü yardımda bulunan, fikirleri ile beni yönlendiren Danışman Hocam Sayın Doç. Dr. Adnan ÖZCAN başta olmak üzere Doç. Dr. Safa ÖZCAN'a ve çalışmalarım süresince Bölüm olanaklarından yararlanmamı sağlayan Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Lale ZOR'a teşekkür ederim.

En önemlisi iyi ve kötü her anımda yanımda yer alan aileme, anneanneme ve dedeme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sevgisini ve desteğini benden esirgemeyen Serkan KAYA'ya, moral kaynaklarım Erhan Celil ÖNCÜ, İlkay AZİZLERLİOĞLU, Duygu YENİCELİ, Özlem YILMAZ ve Betül ERCAN'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca yardımlarından ötürü Özer GÖK'e de teşekkür ederim.

Elif Mine ÖNCÜ

Ağustos-2006

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. KONUYLA İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILMIŞ OLAN ÇALIŞMALAR	3
3. ÇOK HALKALI AROMATİK ORGANİK BİLEŞİKLER (PAH)	6
3.1. PAH'ların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	8
3.2. PAH'ların Dağılımı	9
3.3. PAH'ların Toksisiteleri	12
3.4. PAH'ların Tayini İçin Analitik Yöntemler	15
4. KİLLER VE KİL MİNERALLERİ	16
4.1. Killeri Tanıma Yolları	17
4.2. Kil Tabakalarının Düzenlenmesi	19
4.3. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması	21
4.3.1. Amorf yapıdaki kil mineralleri	23
4.3.2. Kristal yapıdaki kil mineralleri	23
4.4. Montmorillonit ve Bentonit	24
4.4.1. Bentonit yataklarının oluşumu	26
4.5. Bentonitin Kullanım Alanları	28
4.6. Sepiyolit	30
4.6.1. Sepiyolit kullanım alanları	33
4.7. Killerin Modifikasyonu	34

4.8. Katyon Değişim Kapasitesi (KDK)	35
4.8.1. KDK belirleme yöntemleri	38
4.9. Killerde Yüzey Alanı ve Yüzey Alanı Belirlenmesi	38
5. ADSORPSİYON	41
5.1. Çözültiden Adsorpsiyon	44
5.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Etmenler	46
5.3. Adsorpsiyon Kinetiği	47
5.4. Adsorpsiyonun Uygulamaları	49
6. DENEYSEL BÖLÜM	51
6.1. Kullanılan Adsorbanlar	51
6.2. Na-Bentonitin ve Na-Sepiyolitin Katyon Değişim Kapasitesinin (KDK) Belirlenmesi	51
6.3. Na-Bentonit ve Na-Sepiyolitin Hazırlanması	51
6.4. Na-Bentonitin ve Na-Sepiyolitin Modifiye Edilmesi	52
6.5. Killerin Özgül Yüzey Alanlarının Belirlenmesi	52
6.6. Killerin Kimyasal Bileşimi ve Karakterizasyonu	52
6.7. Deneylerde Kullanılan PAH'lar	53
6.8. Adsorpsiyon Deneylerinin Yapılışı	54
6.8.1. Naftalin için yapılan adsorpsiyon deneyleri	54
6.8.2. Fenantren için yapılan adsorpsiyon deneyleri	55
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	56
7.1. Adsorbanların Karakterizasyonu	56
7.2. Adsorpsiyonun pH ile Değişimi	67
7.3. Kinetik Çalışmalar	72
7.3.1. Yalancı-birinci dereceden kinetik veriler	77
7.3.2. Yalancı-ikinci dereceden kinetik veriler	82
KAYNAKLAR	89

ŞEKİLLER DİZİNİ

3.1. (a) Antrasen, (b) Piren ve (c) Fenantren'in kimyasal yapıları	6
3.2. 2- ve 3- halkalı düşük mol kütleli PAH'lar	7
3.3. -4 ve daha fazla halkalı yüksek mol kütleli PAH'lar	7
4.1. (a) Tek bir silika tetrahedral yapı, (b) Tetrahedral tabakadaki yapı	19
4.2. (a) Tek bir oktahedral yapı, (b) Oktahedral tabakalardaki yapı	20
4.3. Birim hücreler	21
4.4. Montmorillonitin birim hücre yapısı	24
4.5. Sepiyolit'in birim hücre yapısı	30
7.1. Na-bentonit'in FTIR spektrumu	58
7.2. HDTMA-bentonit'in FTIR spektrumu	58
7.3. Na-sepiyolit'in FTIR spektrumu	59
7.4. HDTMA-sepiyolit'in FTIR spektrumu	59
7.5. Bentonit için DTG eğrisi	62
7.6. HDTMA-bentonit için DTG eğrisi	62
7.7. Sepiyolit için DTG eğrisi	63
7.8. HDTMA-sepiyolit için DTG eğrisi	63
7.9. HDTMA-Br için DTG eğrisi	64
7.10. Na-bentonit üzerine naftalin adsorpsiyonunda zeta potansiyelinin pH ile değişimi	64
7.11. HDTMA-bentonit üzerine naftalin adsorpsiyonunda zeta potansiyelinin pH ile değişimi	65
7.12. Na-sepiyolit üzerine naftalin adsorpsiyonunda zeta potansiyelinin pH ile değişimi	65
7.13. HDTMA-sepiyolit üzerine naftalin adsorpsiyonunda zeta potansiyelinin pH ile değişimi	65
7.14. Na-bentonit üzerine fenantren adsorpsiyonunda zeta potansiyelinin pH ile değişimi	66
7.15. HDTMA-bentonit üzerine fenantren adsorpsiyonunda zeta potansiyelinin pH ile değişimi	66

7.16. Na-sepiyolit üzerine fenantren adsorpsiyonunda zeta potansiyelinin pH ile değişimi	66
7.17. HDTMA-sepiyolit üzerine fenantren adsorpsiyonunda zeta potansiyelinin pH ile değişimi	67
7.18. Na-bentonit üzerine naftalin adsorpsiyonunun pH ile değişimi.....	68
7.19. HDTMA-bentonit üzerine naftalin adsorpsiyonunun pH ile değişimi	68
7.20. Na-sepiyolit üzerine naftalin adsorpsiyonunun pH ile değişimi	69
7.21. HDTMA-sepiyolit üzerine naftalin adsorpsiyonunun pH ile değişimi	69
7.22. Na-bentonit üzerine fenantren adsorpsiyonunun pH ile değişimi	70
7.23. HDTMA-bentonit üzerine fenantren adsorpsiyonunun pH ile değişimi	70
7.24. Na-sepiyolit üzerine fenantren adsorpsiyonunun pH ile değişimi	71
7.25. HDTMA-sepiyolit üzerine fenantren adsorpsiyonunun pH ile değişimi	71
7.26. Naftalinin farklı sıcaklıklarda Na-bentonit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi	72
7.27. Naftalinin farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi	73
7.28. Naftalinin farklı sıcaklıklarda Na-sepiyolit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi	73
7.29. Naftalinin farklı sıcaklıklarda HDTMA-sepiyolit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi	74
7.30. Fenantrenin farklı sıcaklıklarda Na-bentonit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi	75
7.31. Fenantrenin farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi	75
7.32. Fenantrenin farklı sıcaklıklarda Na-sepiyolit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi	76
7.33. Fenantrenin farklı sıcaklıklarda HDTMA-sepiyolit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi	76

7.34. Naftalinin farklı sıcaklıklarda Na-bentonit üzerine adsorpsiyonun yalancı-birinci dereceden kinetiği	77
7.35. Naftalinin farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine adsorpsiyonun yalancı-birinci dereceden kinetiği	78
7.36. Naftalinin farklı sıcaklıklarda Na-sepiyolit üzerine adsorpsiyonun yalancı-birinci dereceden kinetiği	78
7.37. Naftalinin farklı sıcaklıklarda HDTMA-sepiyolit üzerine adsorpsiyonun yalancı-birinci dereceden kinetiği	79
7.38. Fenantrenin farklı sıcaklıklarda Na-bentonit üzerine adsorpsiyonun yalancı-birinci dereceden kinetiği	80
7.39. Fenantrenin farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine adsorpsiyonun yalancı-birinci dereceden kinetiği	80
7.40. Fenantrenin farklı sıcaklıklarda Na-sepiyolit üzerine adsorpsiyonun yalancı-birinci dereceden kinetiği	81
7.41. Fenantrenin farklı sıcaklıklarda HDTMA-sepiyolit üzerine adsorpsiyonun yalancı-birinci dereceden kinetiği	81
7.42. Naftalinin farklı sıcaklıklarda Na-bentonit üzerine adsorpsiyonun yalancı-ikinci dereceden kinetiği	83
7.43. Naftalinin farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine adsorpsiyonun yalancı-ikinci dereceden kinetiği	83
7.44. Naftalinin farklı sıcaklıklarda Na-sepiyolit üzerine adsorpsiyonun yalancı-ikinci dereceden kinetiği	84
7.45. Naftalinin farklı sıcaklıklarda HDTMA-sepiyolit üzerine adsorpsiyonun yalancı-ikinci dereceden kinetiği	84
7.46. Fenantrenin farklı sıcaklıklarda Na-bentonit üzerine adsorpsiyonun yalancı-ikinci dereceden kinetiği	86
7.47. Fenantrenin farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine adsorpsiyonun yalancı-ikinci dereceden kinetiği	86
7.48. Fenantrenin farklı sıcaklıklarda Na-sepiyolit üzerine adsorpsiyonun yalancı-ikinci dereceden kinetiği	87
7.49. Fenantrenin farklı sıcaklıklarda HDTMA-sepiyolit üzerine adsorpsiyonun yalancı-ikinci dereceden kinetiği	87

ÇİZELGELER DİZİNİ

3.1. Bazı PAH'ların sudaki çözünürlükleri	9
3.2. Bazı PAH'ların şekilleri, mol kütleleri, erime ve kaynama noktaları	13
3.3. Seçilmiş bazı PAH'ların kanserojen aktiviteleri	14
4.1. Kil minerallerinin sınıflandırılması	22
4.2. Tipik kil minerallerinin pH=7'de belirlenmiş KDK değerleri	38
5.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	44
6.1. Kullanılan killerin sodyum ve yüzey aktif madde ile modifiye formlarının özgül yüzey alanı değerleri	52
6.2. Naftalin ve fenantrenin özellikleri	53
7.1. Bentonit ve sepiyolit metal oksit bileşimi	56
7.2. Na-bentonit, HDTMA-bentonit, Na-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit elementel analiz sonuçları	57
7.3. Na-bentonit, HDTMA-bentonit, Na-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit üzerine naftalin adsorpsiyonunun yalancı-birinci dereceden kinetik verileri	79
7.4. Na-bentonit, HDTMA-bentonit, Na-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit üzerine fenantren adsorpsiyonunun yalancı-birinci dereceden kinetik verileri	82
7.5. Na-bentonit, HDTMA-bentonit, Na-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit üzerine naftalin adsorpsiyonunun yalancı-ikinci dereceden kinetik verileri	85
7.6. Na-bentonit, HDTMA-bentonit, Na-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit üzerine fenantren adsorpsiyonunun yalancı-ikinci dereceden kinetik verileri	88

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

PAHs	: Çok Halkalı Organik Bileşikler
DMK	: Düşük Mol Kütleli
YMK	: Yüksek Mol Kütleli
DTG	: Diferansiyel Termogravimetri
T:O	: Tetrahedral : Oktahedral
T:O:T	: Tetrahedral : Oktahedral : Tetrahedral
M_{int}	: Yapıya giren metal iyonları
M_{okt}	: Oktahedral konumları işgal eden katyonlar
M_{tetra}	: Tetrahedral konumları işgal eden katyonlar
KDK	: Katyon Değişim Kapasitesi (mek/100 g)
M^+	: Katyon
NA	: Tuz
μ	: Mikron
μm	: Mikrometre
EDTA	: Etilen diamin tetraasetik asit
EGME	: Etilen glikol mono etil eter
t	: Süre (dk)
k_1	: Yalancı-birinci dereceden hız sabiti (dk^{-1})
k_2	: Yalancı-ikinci dereceden hız sabiti ($g\ mg^{-1}\ dk^{-1}$)
q_m	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi ($mg\ g^{-1}$)
q_t	: Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarıdır ($mg\ g^{-1}$)
HDTMA	: Hekzadesiltrimetilamonyum

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Çok halkalı aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), havada, suda ve toprakta düşük derişimlerde bulunabilen çevre kirleticileridir. Son yıllarda bu maddelerin mutajenik ve kanserojen olduğunun anlaşılmasından sonra gıdalarda var olup olmadıkları daha dikkatli araştırılmaktadır. Organik materyalin tamamen yanmaması, orman yangınları, volkanik püskürmeler ve fosil yakıtlar başlıca PAH kaynaklarıdır. Bunun yanısıra kömür ve petrol yakıtlarının yanması ve egzoz gazları da çevreye PAH vermektedirler. Ayrıca bazı gıdaların ızgara ve tütsülenmesi sonucunda da bu bileşikler oluşabilmektedir. Endüstriyel bölgelere yakın yerlerde yetişen lahana, marul ve ıspanak gibi geniş yapraklı sebzelerde PAH'lara rastlanılmıştır. Petrolle kirletilmiş bölgelerdeki deniz ürünlerinde de PAH'lar tespit edilmiştir (Hışıl 1999).

Yukarıda değinilen nedenlerden dolayı bu maddeler sağlık otoritelerinin ilgisini çekmiştir (Anonim 2003). Bu otoritelerden birisi olan, American Environmental Protection Agency (EPA)= Amerikan Çevre Koruma Örgütü, insan sağlığına son derece zararlı olduğu belirtilen zararlı 1408 atıktan en az 600 tanesinin içinde çok halkalı aromatik hidrokarbonların bulunduğunu rapor etmiştir. Bu tür bileşikler endüstriyel tesislerden sızmakta ve zararlı atıklar olarak toprağa karışmaktadır. Toprağın altında ise yeraltı suyuna karışarak kanserojen etkilerinden dolayı bunlar çevre sorunlarına yol açmaktadır. Bu nedenle bu tür kirliliklerin giderimi son derece büyük önem taşımaktadır. Bunların gideriminde; biyodegradasyon, adsorpsiyon, ozonlama ve katalitik yakma, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve kimyasal yükseltgenme vb. yöntemler kullanılmaktadır (Lee ve ark. 1981; Chang ve ark. 2004; Bjørseth ve Becher 1986).

Bunların içinde en ekonomik ve uygulanabilir olanı adsorpsiyondur. Adsorpsiyonda en fazla kullanılan adsorban aktif karbondur, fakat aktif karbonun fiyatı oldukça pahalıdır. Bu nedenle araştırmacılar ucuz, doğal ve ekonomik olan adsorbanlar bulmaya yönelmişlerdir. Bu amaçla ülkemizde bol miktarda rezerve sahip killer adsorban olarak kullanılabilir (Özcan ve ark. 2006a).

Killerin yüksek yüzey alanları, kimyasal ve mekanik kararlılıkları, yüzey ve yapısal özellikleri ve çeşitlilikleri nedeniyle uygulama alanları çok fazladır.

Killer, genellikle seramik boyama, kaplama, kesici uç, yağların renginin giderimi, hayvan yemi, hayvan altlığı, kozmetik, gübre ve gaz adsorpsiyonu gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Bergaya ve Lagaly 2001; Bonczek ve ark. 2002).

Killerin yüzey aktif maddelerle modifikasyonu sonucunda organo-killer oluşarak killerin yüzey alanları değişmekte ve adsorpsiyon kapasiteleri artmaktadır. Modifikasyon işlemi sonucunda hidrofilik yapıda olan killer, uzun zincirli kuaterner amonyum katyonlarıyla kil katmanları arasındaki değişebilir metal iyonlarının yer değiştirmesiyle hidrofobik yapıya sahip olmaktadır. Böylelikle kilin değişim bölgesini işgal eden uzun alkil zincirine sahip organik katyon ile kilin yüzey alanı büyümektedir. Bu şekilde katyonik yüzey aktif madde ile oluşturulan organo-killer geniş kullanım alanları bulmaktadır (Özcan ve ark. 2004; Özcan ve ark. 2005; Özcan ve Özcan 2005; Özcan ve ark. 2006b; Li ve Bowman 2001).

PAH'ların adsorpsiyon yöntemiyle giderimi ile ilgili literatürde az sayıda çalışmaya rastlanılmıştır. Bu yüzden bu çalışmada, doğal ve ucuz olan, aynı zamanda da ülkemizde çok fazla rezerve sahip olan sepiyolit ve bentonit killeri, yüzey aktif madde olan hegzadesiltrimetil amonyum (HDTMA) bromür ile modifiye edilerek en basit yapılı PAH'lar olan naftalin ve fenantrenin adsorpsiyonu araştırılmıştır. Deneyler sırasında; pH, etkileşim zamanı ve sıcaklık etkisi incelenmiştir. Elde edilen modifikasyon sonuçları ile modifiye edilmemiş sepiyolit ve bentonitin sonuçları karşılaştırılmıştır. Sepiyolit ve bentonit killerinin adsorpsiyon kapasiteleri de kendi aralarında kıyaslanmıştır. Ayrıca deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen verilerden yararlanarak adsorpsiyona ait kinetik çıkartılmıştır.

2. KONUYLA İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILMIŞ OLAN ÇALIŞMALAR

Literatürde, PAH'ların adsorpsiyon yöntemi ile gideriminde, killerin adsorban olarak kullanımıyla ilgili az sayıda da olsa bazı çalışmalarla karşılaşmıştır.

Bu çalışmalardan birisinde, Bonczek ve arkadaşları (2002), naftalin adsorpsiyonunu araştırmış ve bu çalışmada HPLC ile UV dedektörü, C₁₈ kolonu ve 60:40 asetonitril-su hareketli fazı kullanılarak adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir (Bonczek ve ark. 2002).

Bir başka çalışmada ise, su örneklerinde sekiz adet PAH'ın belirlenmesi için stir bar sorptive extraction (SBSE) olarak bilinen yeni bir ekstraksiyon yöntemi uygulanmış ve kantitatif tayinlerde floresans dedektörlü HPLC cihazı kullanılmıştır. Çalışmanın sonucunda, sudaki çok halkalı aromatik hidrokarbonlar ng düzeyinde belirlenmiş ve sonuçların analitiksel açıdan oldukça yüksek kesinliğe sahip olduğu bulunmuştur (Garcia-Falcon ve ark. 2004). Kaolinit ve halloysit killeri üzerine naftalin adsorpsiyonu Lee ve arkadaşları (2004) tarafından çalışılmış ve adsorpsiyon izotermelerinin doğrusal olduğu bulunmuştur.

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

Valsaraj ve arkadaşlarının (1998) yaptıkları çalışmada; aktive edilmiş γ -aluminanın yüzeyi anyonik bir yüzey aktif madde olan sodyumdodesil sülfat

(SDS)'ın sulu fazdan adsorpsiyonu ile modifiye edilmiştir. Bu çalışmada yüzey aktif madde agregatlarının (yarı-miseller) yüzeydeki oluşumunun alumina'yı hidrofobik hale getirdiği; fenantren gibi organik bir bileşik için oksit yüzey kapasitesini arttırdığı bulunmuştur. Fenantren adsorpsiyonunun, yüzey aktif maddenin adsorplanan derişimi ile doğrudan bağlantılı olduğunu ve fenantrenin adsorplanan yüzey aktif madde derişimine göre dağılımının pH'dan bağımsız olduğunu göstermişlerdir.

Mastral ve arkadaşlarının (2003) yaptıkları çalışmada; hava kirliliğine yol açan polisiklik aromatik hidrokarbonların adsorpsiyonunda granüle karbonumsu materyaller kullanılmıştır. EPA tarafından listelenen naftalin, asenaften, floren, fenantren, antrasen, floranten ve piren gibi çoğu uçucu polisiklik aromatik hidrokarbonların adsorpsiyonu, 0,02 ppm'den 25 ppm'e kadar bir derişim aralığında ve 150°C sıcaklıkta incelenmiştir. Deney sonuçlarına göre, adsorpsiyon kapasitesinin polisiklik aromatik hidrokarbon derişimine bağlı olduğu bulunmuştur. Araştırmacılar ölçülen adsorpsiyon kapasitelerinden, Langmuir ve Freundlich modellerine dayalı adsorpsiyon parametrelerini hesaplamışlardır. Bu modellerden hiçbirisinin, çalışılan polisiklik aromatik hidrokarbon derişim aralığındaki deneysel verilere uymadığı görülmüştür.

Furuya ve arkadaşları (2004); aktif karbon ve sentetik reçine molekülleri tarafından aromatik bileşiklerin adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Çalışmada, aktif karbon içeren organik adsorbanların desorpsiyon olayını güçleştirecek şekilde aromatik bileşiklere yüksek afinite gösterdiği bulunmuştur. Tersine, inorganik adsorbanlar ise, aromatik bileşiklere karşı düşük bir afinite göstermiştir. Bu nedenle yapılan çalışmada, silikajel ve zeolit karıştırılmış silika molekülleri adsorban olarak kullanılmış ve izooktanda çözülmüş olan benzotiyofen ve naftalin adsorplanan olarak kullanılmıştır. Tekli veya çiftli bileşen sisteminde bir seri adsorpsiyon ve desorpsiyon deneyi gerçekleştirmişler, adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerini üst üste getirdiklerinde, organik bileşiklerin inorganik partiküller üzerine tersinir şekilde adsorbe olduğunu görmüşlerdir. Ayrıca, tekli veya çiftli sistem deneylerinde adsorplanan benzotiyofen miktarının aynı olduğu bulunmuştur. Naftalin için de aynı sonuçlar bulunmuştur.

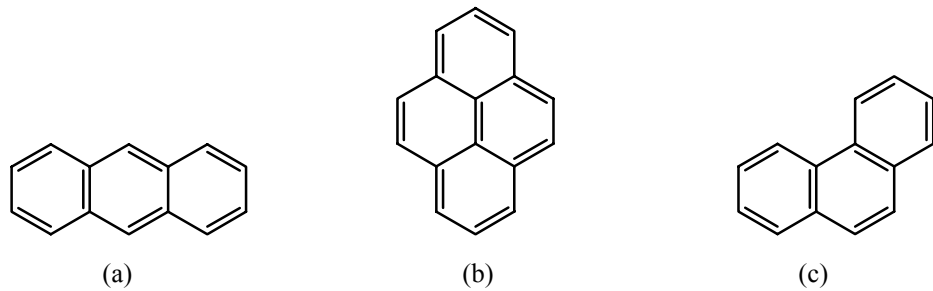
Garcia ve arkadaşları (2004), fenantren buharının aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda yüzey kimyasının etkisini araştırmışlardır. Hammadde olarak ticari aktif karbon kullanılmıştır. Kullanılan adsorban; gözenekleri aynı olacak şekilde, fakat farklı yüzey kimyası olacak şekilde hazırlanmıştır. Çalışmalar sırasında oksijen yüzey gruplarının toplam sayısı arttıkça, fenantren adsorpsiyon kapasitesinin düştüğünü gözlemlemişlerdir. Ayrıca deney sonuçları, sadece fenantren molekülleri ve adsorban yüzeyi arasında spesifik olmayan kuvvetler değil; ayrıca tabakalarda bulunan elektronca zengin bölgelerle aromatik bileşiklerin π elektronları arasında da etkileşimlerin olabileceğini doğrulamaktadır.

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

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

3. ÇOK HALKALI AROMATİK ORGANİK BİLEŞİKLER (PAH)

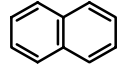
Çok halkalı aromatik organik bileşiklerden olan aromatik hidrokarbonlar, C ve H içerirler ve benzen halkalarından türeyen moleküllerdir. Bunlar çeşitli şekil ve büyüklükte olabilirler (Anonim 2003). PAH'lar iki ya da daha fazla sayıda benzen halkasının biraraya gelmesiyle oluşabilirler (Menzie ve ark. 1992). PAH'lar kata-annellated ve peri-condensed olmak üzere ikiye ayrılırlar. Kata-annellated PAH'larda tersiyer karbon atomları iki tane birbirine bağlanmış halkanın merkezinde bulunur [Örneğin; antrasen (Şekil 3.1. (a)). Peri-condensed PAH'larda ise bazı tersiyer karbon atomları üç tane bağlanmış halkanın merkezinde bulunur [Örneğin; piren (Şekil 3.1. (b)). Konumlanma (annellation) antrasende [Şekil 3.1.(a)] olduğu gibi doğrusal ya da fenantrende [Şekil 3.1.(c)] olduğu gibi açılı olabilir (Bjørseth ve Becher 1986).



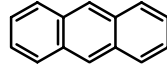
Şekil 3.1. (a) Antrasen, (b) Piren ve (c) Fenantren'in kimyasal yapıları

PAH'lar yüzyılı aşkın bir süredir bilinmekte ve bu süre boyunca da bu tür birçok bileşik adlandırılmıştır. Bazı bileşikler kömür katranından elde edilen bileşiklerin başlangıç izolasyonlarına göre (floranten ve krisen) ve bazıları da molekül şekillerine göre (koronen, ovalen) adlandırılmıştır. IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) son zamanlarda PAH'ları diğer bileşenlerinin isimlerini ana zincir sisteminin adına ön ek getirerek isimlendirme yapmaktadır (Lee ve ark. 1981).

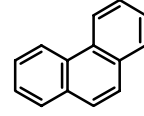
PAH'ları düşük mol kütleli (DMK) (Şekil 3.2) ve yüksek mol kütleli (YMK) (Şekil 3.3) olmak üzere ikiye ayırmak olasıdır. DMK'li PAH'lar genellikle üç ya da daha az halkalı bileşikler olarak tanımlanmışlardır (Zylstra ve ark. 1997).



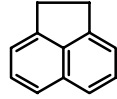
naftalin



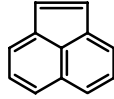
antrasen



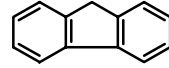
fenantren



asenaften

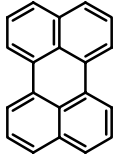


asenaftalin

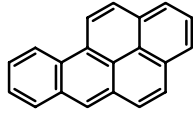


florene

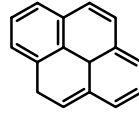
Şekil 3.2. 2- ve 3- halkalı düşük mol kütleli PAH'lar



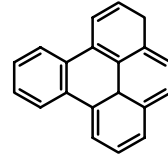
perilen



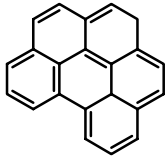
benzo [a] piren



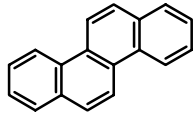
piren



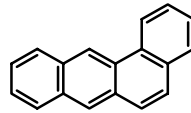
benzo [e] piren



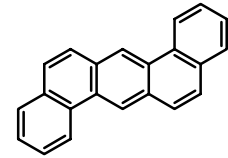
benzo [g,h,i] perilen



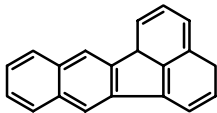
krisen



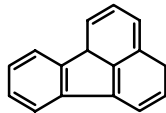
benz [a] antrasen



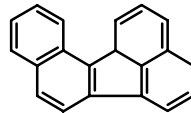
dibenz [a,h] antrasen



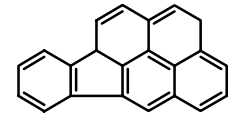
benzo [k] floranten



floranten



benzo [j] floranten



indeno [1,2,3-cd] piren

Şekil 3.3. -4 ve daha fazla halkalı yüksek mol kütleli PAH'lar

Naftalin gibi düşük mol kütleli PAH'lar yüksek uçuculuğa sahip olup, kısa süreli toksik problemlere yol açarlar ve ancak kanserojen değildirler. YMK'li PAH'lar genellikle dört ya da daha fazla halka içeren bileşiklerdir. YMK'li PAH'lar DMK'li PAH'lara göre daha zor bozunurlar (Shuttleworth ve Cerniglia 1995). Benzo [a] piren gibi yüksek mol kütleli PAH'lar insanlar üzerindeki kanserojen etkileri ile bilinirler. PAH'ların insanlarda kanserojenik etkileri PAH'ların karaciğerde sitokrom P450 monooksijenaz dönüşümüne bağlıdır. Bu dönüşüm sırasında yüksek reaktivitede ve DNA'yı tahrip eden epoksitler oluşur (Menzie ve ark. 1992).

3.1. PAH'ların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

PAH'ların fiziksel ve spektroskopik özellikleri konjuge π -elektron sistemleri tarafından belirlenir. Ayrıca bu π -elektronları, PAH'ların kimyasal kararlılıklarını da belirler.

PAH'ların bazı hidrojenlenmiş türevleri dışında diğerleri oda sıcaklığında katı ve uçuculukları düşüktür. PAH'ların kaynama noktaları, aynı sayıda karbon içeren alkanlardan daha yüksektir (Lee ve ark. 1981).

PAH'ların sudaki çözünürlükleri düşüktür ve suda hidrofobiktirler. Bu yüksek hidrofobikliklerine bağlı olarak da suya askıdaki partikülleri ve topraktaki organik molekülleri adsorbe ederler (Menzie ve ark. 1992). PAH'ların polarize π -elektron sistemleri arasındaki etkileşimler PAH'ların CH_3NO_2 ve dimetilsülfoksit gibi polar çözücülerde çözünmesine neden olur. Diğer taraftan yüksek mol kütleli olan ve polar süstitüye grupların yokluğu bu bileşikleri suda çok az çözünür hale getirir. Mol kütesinin artmasıyla çözünürlüğün azalması arasında basit bir ilişki vardır. PAH'ların mol kütesinin artmasıyla sudaki çözünürlüklerinin azalması Çizelge 3.1'de verilmektedir (Lee ve ark. 1981).

Çizelge 3.1. Bazı PAH'ların sudaki çözünürlükleri (Mueller ve ark. 1989)

Bileşik	Sudaki çözünürlük (mg L ⁻¹ , 25°C)
Naftalin	31,7
2-Metilnaftalin	25,4
Fenantren	1,3
Antrasen	0,07
1-Metilnaftalin	28,5
Bifenil	7,5
Floren	2,0
2,3-Dimetilnaftalin	3,0
2,6-Dimetilnaftalin	2,0
Asenaften	3,9
Floranten	0,26
Piren	0,14
Antrakininon	-
2-Metilantrasen	0,04
2,3-Benzo [b] floren	0,002
Benzo [a] piren	0,003

3.2. PAH'ların Dağılımı

Çevre kirliliği dünyanın pek çok yerinde özellikle son 20 yılda güncel olmuş ve acilen çözüm bekleyen bir sorundur. Ormanların tahribi ve erozyon, düzensiz şehirleşme ve yeşil alanların azalması, kıyıların bozulması, endüstride kullanılan kimyasal maddelerin canlılar üzerindeki olumsuz etkileri, nükleer enerjili termik santraller ve polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH)'ların ekolojik dengede vermiş oldukları zarar sadece Türkiye'de değil, dünyada da çözümleri aranan sorunlar haline gelmiştir.

Petrol ve petrol türevi olan PAH'lar, kullanım sırasındaki hatalar ve ihmaller sonucunda, petrol dökülmesi ve fosil yakıtların tamamen yanmadan atılmalarıyla çevreye bulaşan ve sucul ve karasal ekosistemlerde uzun süre kalabilen çevresel bileşikler sınıfındadırlar. Dünyada, çoğu antropojenik kaynaklardan olmak üzere yılda, 1,7–8,8 milyon metre ton petrol üretildiği ve bunun önemli bir miktarının da

zararlı olarak ya kullanım sonucu ya da kullanılmadan çevreye döndüğü bilinmektedir.

Çevreye dökülen PAH kirliliğinin etkisi uzun ve kısa süreli olabilir. Uzun süreli etkileri henüz tam olarak bilinmezken, kısa süreli etkileri ise kaplama veya havasız bırakma ve zehirlenme şeklindedir. Bunlardan kaplama veya havasız bırakma ışığın geçişini azaltma, çözülmüş oksijeni azaltma, deniz kuşlarına zarar verme ve havasız bırakma şeklinde olabilmektedir. Ayrıca, PAH'ların toksik, mutajen ve kanserojen özelliklerinin de olduğu bilinmektedir.

Çeşitli kaynaklardan doğaya verilen ve sonunda okyanus ve denizlere ulaşan PAH'ların bir kısmı, çeşitli olaylar sonucu zamanla gözden kaybolur. Bu durum, kirlenmenin sona erdiğini göstermez. Hidrofobik özelliklere sahip olan PAH'lar suda çözünmeyip sadece dağılır ve süspanse olmuş partikülleriyle suyu sararlar. Sulu ortamlarda çökmelerinin bir sonucu olarak göl, nehir, nehir ağzı ve okyanuslarda büyük PAH sedimentlerini oluştururlar. Deniz sedimentlerindeki PAH derişimleri 100 ng g^{-1} 'den $100.000 \text{ ng g}^{-1}$ sediment'e kadar değişebilir. Kıyı ekosistemlerinde yağların varlığının anlaşılması oldukça önemlidir. Bu ekosistemlerdeki yüksek PAH düzeyleri insan sağlığını bozar ve deniz ortamındaki kurulu dengeyi de bozar.

Deniz yüzeyine düşen PAH'ların yaklaşık %25'i bir gün içinde buharlaşır. Kalanın büyük bir kısmı emülsiyon haline dönüşür ve küçük tanecikler halinde suya karışır. Taneciklerin ağır metal içerenleri de dibe çökerek sedimentleri oluştururlar ve böylece, yeni bir sorunun doğmasına sebep olurlar. Petrolün bir kısmı emülsiyon haline gelmeden fotolitik olarak, bir kısmı da mikroorganizmalar tarafından parçalanır. Denizlerdeki mikroorganizmalar kuvvetli PAH parçalayıcılardır. PAH'lar fotooksidasyon ve kimyasal oksidasyon yollarıyla parçalanırlar (Demir ve Demirbağ 1999).

Dünyada endüstriyel gelişimin artmasına paralel olarak doğal denge bozulmakta ve buna bağlı olarak da PAH'ların üretim ve birikim hızları artmaktadır. PAH'ların çevredeki dağılımı aşağıdaki şekildedir.

A) Hava: Havayla gelen PAH'lar hem doğal hem de insan yapımı olan çeşitli tipte aerosollerle bağlantılıdır. Doğal aerosol kaynakları rüzgâr, deniz

püskürmesi, orman yangınları, volkanik tozlar, meteor tozları ve bazı bitkilerdir. Havadaki en önemli PAH kaynakları endüstriyel tesislerdir.

- B) Su:** PAH'lar hampetrolün ya da rafine edilmiş ürünlerin tankerlerden dökülmesi sonucu, petrol çıkarılan alanlar veya saklama alanlarından sulara karışır. Ayrıca yağmur suyu birikintileri; PAH'ları topraktan, asfalttan, çöplüklerden, kömürlerden süzerek çevreye karışmasına neden olur. Kirletilmemiş yeraltı sularında $0,001-0,10 \mu\text{g L}^{-1}$ kanserojen PAH bulunurken, kirletilmiş tatlı sularda yaklaşık 10 kat daha yüksek derişimde ($0,010-0,025 \mu\text{g L}^{-1}$) PAH bulunmaktadır. Buna karşın kirletilmiş sular $0,05'$ den $1 \mu\text{g L}^{-1}$ 'ye kadar kanserojen PAH içerirler.
- C) Topraklar:** Asbest, mineral filizleri, killer ve karbonat çamurları gibi basit karışımlar PAH içerirler. Daha kompleks karışımlar olan antik kayalar ve fosiller de PAH içerirler. Toprakta bulunan PAH'ların en önemli kaynağı kirlilik ve orman yangınlarıdır.
- D) Gıda:** Kirilenmiş topraklar, hava ve su, gıda katkı maddeleri, gıda işlemleri, pişirme biçimi vb. PAH'ların gıdalarda bulunmalarına yol açar. Ayrıca tütülenmiş yiyecekler, bütün diyet bileşikleri, yüksek proteinli yiyecekler, yağlar, bitkiler, sebzeler ve deniz ürünleri ile ızgara ve kızartma sonucunda da gıdalarda PAH'lar oluşmaktadır.
- E) Sigara Tütünü:** Sigara dumanını çekme sıklığı ve durma zamanı, tütünün tipi ve nemi, sigara kağıdının geçirgenliği ve filtre, PAH'ların yayılmasına katkıda bulunur. Sigara tütününde 150'den fazla farklı PAH bulunmaktadır.
- F) Fosil Yakıtları:** Fosil yakıtlardaki PAH'ların yapıları yanma kaynaklarından elde edilenlerden çok daha karmaşıktır. Bunlar alkiller ve hidroaromatik türler açısından oldukça zengindir. Genel olarak kömür ve katran türevi yağların petroldekinden daha yüksek miktarda alkillenmiş PAH, heteroatomik bileşenler ve hidroaromatikler içerdiği sanılmaktadır (Lee ve ark. 1981).

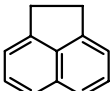
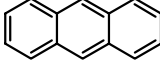
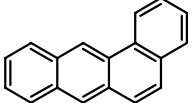
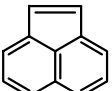
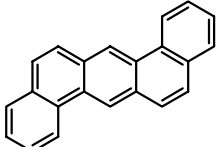
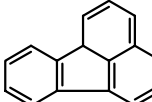
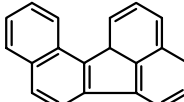
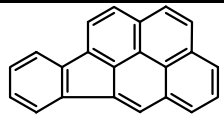
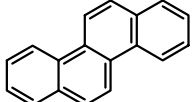
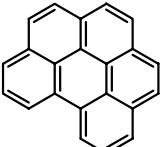
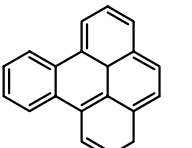
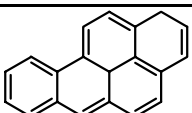
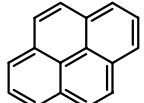
3.3. PAH'ların Toksisiteleri

Çok yakın zamanda yapılan çalışmalarda, PAH'ların kanserojen özelliklerinin aren oksitler, hidroksi ve dihidroksi türevleri, dihidrodioller ve kinonlar gibi metabolitlerle ilişkili olduğu gösterilmiştir.

PAH'lar, yanma işlemlerinden ortaya çıkmalarına bağlı olarak çevremizde yaygın olarak bulunmaktadır. Havadaki kirliliklerden kaynaklanan akciğer kanserinin kırsal kesime göre şehirlerde daha fazla ölümcül olduğu bilinmektedir. Petrol, asfalt, kömür vb. gibi işlerde çalışanlarda cilt kanseri riski ciddi ölçüde tehlike oluşturmaktadır. Tütün ürünlerinin kullanımı da akciğer kanserine sebep olmaktadır. Şu andaki bilgilere göre sigaradaki PAH'ların tümör başlatıcı oldukları bilinmektedir.

Bazı çok halkalı aromatik hidrokarbonların kanserojen olması ve bunların çevrede, özellikle de yiyeceklerde varlığı nedeniyle, bu maddeler sağlık otoritelerinin ilgisini çekmektedir. Bu otoritelerden birisi olan, American Environmental Protection Agency (EPA)= Amerikan Çevre Koruma Örgütü, insan sağlığına son derece zararlı olduğu belirtilen zararlı atıklardan en az 600 tanesinin içinde çok halkalı aromatik hidrokarbonların bulunduğunu rapor etmiştir. EPA tarafından insan sağlığına az veya çok zararlı olduğu açıklanan 17 PAH bileşiği; naftalin, asenaftalin, asenaften, antrasen, benz [a] antrasen, benzo [a] piren, benzo [e] piren, benzo [b] floranten, benzo [g,h,i] perilen, benzo [j] floranten, krisen, dibenz [a,h] antrasen, floranten, indeno [1,2,3-c,d] piren, fenantren ve piren'dir. Bu bileşiklerden bazılarının yapıları, IUPAC adları, mol kütleleri, erime ve kaynama noktaları Çizelge 3.2'de verilmektedir. Ayrıca Çizelge 3.3'de bazı PAH'ların kanserojen etkileri belirtilmektedir (Lee ve ark. 1981; Bjørsethve Becher 1986; Jones ve Leber 1979).

Çizelge 3.2. Bazı PAH'ların şekilleri, mol kütleleri, erime ve kaynama noktaları

Kimyasal yapıları	IUPAC adı	MK	EN	KN
	asenaften	154,21	96	279
	antrasen	178,24	218	342
	benzo [a] antrasen	228,30	67	435
	asenaftalin	152,31	93	270
	dibenz [a,h] antrasen	278,36	267	---
	floranten	202,26	111	375
	benzo [j] floranten	252,32	65	480
	indeno [1,2,3-cd] piren	276,34	164	---
	krisen	228,30	256	448
	benzo [g,h,i] perilen	276,34	278	---
	benzo [e] piren	252,32	179	493
	benzo [a] piren	252,32	78	496
	piren	202,26	156	404

Çizelge 3.3. Seçilmiş bazı PAH'ların kanserojen aktiviteleri

Bileşik	Denek hayvanlarındaki kanserojenik deliller	Kısa süreli testlerdeki aktivite delilleri	Mutajenlik
Floren	Yz	Yz	Neg
Fenantren	Yz	S	Pos
Antrasen	Yok	Yok	Neg
Floranten	Yok	S	Pos
Piren	Yok	S	Pos
Benzo [a] floren	Yz	Yz	Yz
Benzo [b] floren	Yz	Yz	Fikir ayrılığı var
Benzo [c] floren	Yz	Yz	Sonuçsuz
Benzo [g,h,i] floranten	Yz	Yz	Pos
Benzo [c] fenantren	Yz	Yz	Pos
Siklopenta [c,d] piren	S	Y	Pos
Benzo [a] antrasen	Y	Y	Pos
Trifenilen	Yz	Yz	Pos
Benzo [b] floranten	Y	Yz	Pos
Benzo [j] floranten	Y	Yz	Pos
Benzo [k] floranten	Y	Yz	Pos
Benzo [e] piren	Yz	S	Pos
Benzo [a] piren	Y	Y	Pos
Perilen	Yz	Yz	Pos
İndeno [1,2,3-c,d] piren	Y	Yz	Pos
Dibenz [a,c] antrasen	S	Y	Pos
Dibenz [a,h] antrasen	Y	Y	Pos
Dibenz [a,j] antrasen	S	Yz	Pos
Benzo [g,h,i] perilen	Yz	Yz	Pos
Koronen	Yz	Yz	Pos
Dibenzo [a,e] floranten	S	Yok	Yok
Dibenzo [a,e] piren	Y	Yz	Pos
Dibenzo [a,h] piren	Y	Yz	Pos
Dibenzo [a,i] piren	Y	Yz	Pos
Dibenzo [a,l] piren	Y	Yok	Yok

Y: yeterli delil, S: sınırlı delil, Yz: yetersiz delil, Yok: delil yok, Neg: mutajenik etki görülmemiştir, Pos: Mutajenik etki görülmüştür.

3.4. PAH'ların Tayini İçin Analitik Yöntemler

PAH'ların çoğunun yüksek kaynama ve erime noktalarının olması, hidrofobiklikleri, sudaki düşük çözünürlükleri, elektrokimyasal kararlılıkları ve biyolojik çözünürlüklerinin zorluğuna bağlı olarak bunlar doğada uzun süre boyunca var olabilir ve birikebilirler. Bu nedenle bu kirliliklerin giderimi son derece büyük önem taşımaktadır. Bunların gideriminde biyodegradasyon, adsorpsiyon, ozonlama ve katalitik yakma, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve kimyasal yükseltgenme vb. yöntemler kullanılabilir. Bunların içinde en ekonomik ve uygulanabilir olanı adsorpsiyondur. Adsorpsiyonda en fazla kullanılan adsorban aktif karbondur, fakat aktif karbonun fiyatı oldukça pahalıdır. Bu nedenle araştırmacılar ucuz, doğal ve ekonomik olan adsorbanlar bulmaya yönelmişlerdir. Bu amaçla ülkemizde bol miktarda rezerve sahip killer kullanılabilir (Chang ve ark. 2004).

PAH'ların tayini; UV, HPLC, GC, TLC, MS, boyut seçicilik kromatografisi, FTIR, süperkritik akışkan kromatografisi, luminesans ve fosforesans ile yapılabilmektedir.

PAH'ların UV absorpsiyonlarının benzen ile ilgili olduğu bilinmektedir. Çünkü PAH'ların delokalize π -orbitalleri vardır ve bu yüzden de bunlar çok güçlü absorpsiyon bantları verirler. PAH'ların UV'deki molar absorptiviteyi yüksektir (10^4-10^5). PAH'ların derişimlerini belirlemede absorpsiyon bantlarının enerjileri son derece önemlidir. PAH'ların UV spektrofotometresi ile tayin limiti mikrogram düzeyindedir. Genel olarak daha düşük miktarlarda çalışılmak istenildiğinde luminesans yöntemleri veya HPLC yöntemi kullanılmaktadır (Lee ve ark. 1981; Anonim 2003).

4. KİLLER VE KİL MİNERALLERİ

Kil, taşların ve maden kütlelerinin fiziksel nedenlerle en ileri aşamada parçalanmalarıyla oluşan 4 μ veya daha küçük boyutlu taneciklerin biraraya gelmesiyle oluşan bir tortul kayaç türüdür.

Ufak boyutlara ayrılan taş madenlerin büyük kısmı su veya diğer çözücüler tarafından kimyasal işlemlerden geçirildiğinde taneli yapılarını koruyamamakta ve giderek farklı bileşiklere dönüşmektedirler. Buna karşın, sadece küçülen ama taneli yapılarını koruyan bileşenler ise kili oluşturmaktadır. Bunlar; başta silisyum ve alüminyum olmak üzere, magnezyum, demir ve titanyum gibi dayanıklı elementleri içerirler. Ancak bu yapılar killeri değil, birbirleriyle veya çözülmüş haldeki sodyum, potasyum ve kalsiyum gibi alkali ve toprak alkalilerin iyonlarıyla birleşerek kil minerallerini meydana getirirler (Yüksel 2000). Kil minerallerinin değişik şekil ve oranlarda biraraya gelmesiyle de killer oluşur. Kil mineralleri kimyasal olarak sulu alüminyum silikatlar şeklinde tanımlanabilirler. Killerin basit formülleri $H_4Al_2Si_2O_9$ (kaolin) ve $HAISi_2O_6$ (montmorillonit) şeklinde yazılabilir. Ancak bunlar pratik olarak minerallerin davranışı hakkında hiçbir şey ifade etmezler. Gerçek bileşimleri asla bu kadar basit değildir. Bununla birlikte, bu formüller Si/Al oranının ve su miktarının değişimini ve genellikle magnezyum, demir, kalsiyum ve alkali metallerin bağlı miktarlarını gösterirler. Bileşim ile özellikler arasında doğrudan bir ilişki yoktur. Elementleri benzer oranda olan iki kil; iyon değişim kapasitesi, sorpsiyon ve plastisite yönünden büyük farklılıklar gösterebilirken, diğer taraftan çok farklı bileşimlerdeki killer çarpıcı şekilde benzer özellikler gösterebilirler. Sadece kimyasal analizler killerin tanınmasında çok az yardımcıdır ve bu yüzden ayrıntılı yapı analizi gereklidir.

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

Kil mineral bileşimi, kil olmayan mineral bileşimi, organik maddeler, yer değiştirebilen iyonlar ve çözülebilen tuzların bulunması ve doku gibi faktörler killerin özelliklerini etkiler.

Kili meydana getiren kil mineralinin cinsi ve bileşimi kil malzemesinin özelliklerine etkisi yönünden son derece önemlidir. Kildeki montmorillonitin az miktarı bile çok kuvvetli bir etki oluşturur. Her kil çeşidinin özellikleri bunların yapı ve bileşimine bağlıdır.

Kil olmayan mineral bileşimi bazı kil malzemelerinde önemli olabilir. Örneğin, kalsit ve pirit parçacıkları seramik killerde zararlı maddelerdir. Kuvars ve diğer aşındırma özelliğine sahip mineraller kağıt endüstrisinde kaplama boyası olarak kullanılan kaolinlerde zararlı maddelerdir.

Organik maddeler killerin içinde bulunabilir veya kil mineralleri parçacıklarında adsorbe edilmiş durumda olabilir. Bunların miktarı DTA ile kabaca hesaplanabilir. Organik malzemenin az miktarı bile geniş ölçüde boya etkisi yapabilir.

Kil malzemesinde çözünebilen tuzların ve yer değiştiren iyonların varlığı büyük ölçüde killerin kullanım alanlarını etkiler. Bazı tuzlar kil taneciklerini birbirlerine yapıştırırlar, fakat bazı endüstriyel uygulamalarda taneciklerin birbirinden ayrı olmaları istenir. Kil malzemesinin plastisite, kuruma ve pışme özellikleri kil içinde bulunan yer değiştirebilen iyonlar tarafından değişime uğratılabilir. Kil malzemesinin özellikleri bazı çözünebilir tuzlar ve yer değiştirebilen iyonların varlığı ile açıklanabilir.

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

4.1. Killeri Tanıma Yolları

Killerin tanınmasında kullanılan ve son yıllarda geliştirilen yeni yöntemler şunlardır:

X-ışınları kırınımı: Hızlı sonuç veren duyarlı bir yöntemdir. Bu yöntemle kil içindeki kil mineralleri ve kuvars, kalsit, pirit ve feldspat gibi yabancı maddeler belirlenebilir (Akıncı 1968).

Diferansiyel termal analiz (DTA): Bir madde içinde bulunan ısısal değişimlerin belirlenmesi temeline dayanır. Kil malzemesi 1000 °C'a kadar düzenli olarak artan bir sıcaklıkla ısıtılır. Isıtma sırasında buharlaşma, kristallenme ve modifikasyon ile meydana gelen değişim, bozunma ve erime gibi dehidratasyon, oksidasyon reaksiyonları veya ısısal reaksiyonlar ve malzemedeki bulunan diğer elemanlara bağlı reaksiyonlar kaydedilir. Killer havada kurutulmakla sertleşir ve su ile ıslatılmakla tekrar yumuşak bir hale gelirler. Fakat ısıtıldıkları zaman, 80-160 °C arasında absorpsiyon suları, 400-600 °C arasında da yapı suları yapıdan uzaklaşır. Bu durum, diferansiyel termal analiz ve termogravimetri ile incelenir. Kaolinitte kristal yapı 800-900 °C'a kadar bozulmaz. Buna ek olarak killerin ısıtılmasıyla asidik özellikler ortadan kalkar ve ayrıca sertlik de artarak bir büzülme ve gözeneklilik gözlenir. Her ne kadar suyun bıraktığı boşluk, büzülme dolayısıyla azalır da ortadan tamamen kalkmaz. Büzülme de, sertlik dolayısıyla bazı çatlaklar meydana gelmesine neden olur (Sanıgök 1987).

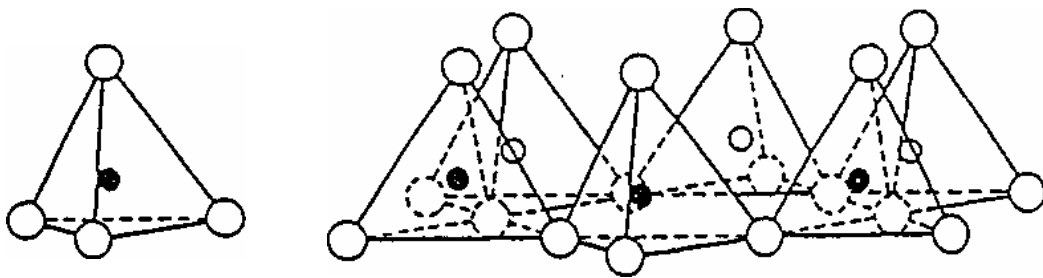
Elektron mikrografları: Elektron mikroskoplarıyla yapılan çalışmalar sonucu kil minerallerinin çoğunun bunların tayinine yardımcı olacak morfolojik şekillere sahip olduğu bulunmuştur. Örneğin; kaolinitlerin hegzagonal şekli, alfa sepiolitlerin lifli şekilleri gibi. Elektron mikrograflarından bu şekillerin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

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

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

4.2. Kil Tabakalarının Düzenlenmesi

Kil mineralleri iki yapısal birimden oluşurlar. Bu birimlerden ilki, silika tetrahedrallerdir. Silisyum atomu, köşelerdeki dört oksijenden (ya da yapının dengelenmesine gerek varsa hidroksitten) eşit uzaklıkta ve tetrahedralin ortasında yer alır. Silika tetrahedralleri, hegzagonal bir kristal kafes oluşturacak biçimde dizilirler (Şekil 4.1). Tekrarlanan tabakaların bileşimi $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_4$ şeklindedir. Bu hegzagonalı oluşturan tetrahedrallerin tabanları aynı düzlem üzerindedir. Böylece en alta bir oksijen katmanı, onun üzerinde bir silisyum katmanı, onun üzerinde de her bir silisyum atomunun tam üzerinde bir hidroksit katmanı oluşmaktadır. İkinci birim ise birbirlerine yakın sıralanmış iki oksijen ya da hidroksit tabakasından oluşan ve bu iki tabakanın arasında oktahedral koordinasyonlu bir alüminyum, demir ya da magnezyum içeren yapıdır. Tek bir oktahedral yapıda 6 oksijen veya hidroksit grubu bulunmaktadır (Şekil 4.2). Yapıda alüminyum bulunduğunda, olası boşlukların yalnızca 2/3'si doldurulmakta, böylece gibsit $[\text{Al}(\text{OH})_6]$ yapısı oluşmaktadır. Magnezyum varlığında ise yapıdaki pozisyonların tümü dengelenmekte ve daha sağlam brusit $[\text{Mg}_3(\text{OH})_6]$ yapısı oluşmaktadır. Ayrıca, kil minerallerinin amfibol yapısına benzer tipte olanlarında, bu silika tetrahedrallerinin çift zincir sistemi oluşturması da sözkonusu olabilmektedir (Grim 1968).

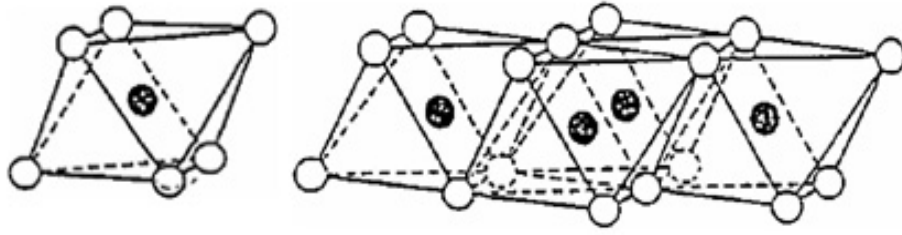


Şekil 4.1. (a) Tek bir silika tetrahedral yapısı,

(b) Tetrahedral tabakadaki yapı

O = Oksijen

● = Silisyum



Şekil 4.2. (a) Tek bir oktahedral yapı,

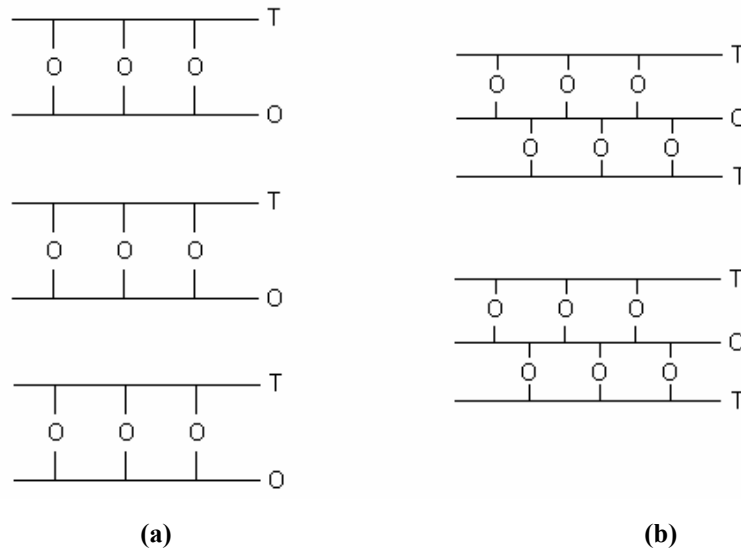
(b) Oktahedral tabakalardaki yapı

O = hidroksil

● = Alüminyum, magnezyum

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

Birim hücreler başlıca iki türdür. Bunlardan birincisi, bir sekizyüzlü tabaka ile iki düzgün dörtyüzlü tabakadan oluşmuş iki tabakalı birim hücredir. Diğeri ise bir sekizyüzlü tabaka ile bir düzgün dörtyüzlü tabakadan oluşmuş iki tabakalı birim hücredir. Şekil 4.3’de bu birim hücreler görülmektedir.



Şekil 4.3. Birim hücreler (Caine ve ark. 1999)

(a) 1:1 olarak bilinen; Tetrahedral : Oktahedral (T:O)

(b) 2:1 olarak bilinen; Tetrahedral : Oktahedral : Tetrahedral (T:O:T)

4.3. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

Kil mineralleri yapısal özelliklerine göre; amorf yapıda olanlar (allofan grubu), kristal yapıda olanlar (iki tabakalı ve üç tabakalı gruplar), karışık tabakalı olanlar (klorit grubu) ve zincir yapılı olanlar (atapuljit ve sepiyolit) şeklinde sınıflandırılırlar (Grim 1968). Kil minerallerinin genel sınıflandırılması ise Çizelge 4.1’de verilmektedir.

4.3.1. Amorf yapıdaki kil mineralleri

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

Çizelge 4.1. Kil minerallerinin sınıflandırılması (Shichi ve Takagi 2000)

Kil	İdeal bileşim $M_{\text{int}}(M_{\text{okt}})(M_{\text{tetra}})O_1(\text{OH})_m n\text{H}_2\text{O}$	Tabaka tipi
1:1 Kaolinit grubu (birim formül başına yük yoğunluğu: ~0)		
Kaolinit	$(\text{Al}_2)(\text{Si}_2)\text{O}_5(\text{OH}_4)$	Dioktahedral
Halloysit	$(\text{Al}_2)(\text{Si}_2)\text{O}_5(\text{OH}_4)2\text{H}_2\text{O}$	Dioktahedral
1:1 Serpentin grubu (birim formül başına yük yoğunluğu: ~0)		
Serpentin	$(\text{Mg}_6)(\text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	Trioktahedral
2:1 Pirofillit grubu (birim formül başına yük yoğunluğu: ~0)		
Pirofillit	$(\text{Al}_2)(\text{Si}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Dioktahedral
Talk	$(\text{Mg}_3)(\text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Trioktahedral
2:1 Smektit grubu (birim formül başına yük yoğunluğu: ~0,2-0,6)		
Montmorilonit	$M_x(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x)(\text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$	Dioktahedral
Beidelit	$M_x(\text{Al}_2)(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$	Dioktahedral
Nontronit	$M_x(\text{Fe}_2^{+3})(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$	Dioktahedral
Saponit	$M_x(\text{Mg}_3)(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$	Trioktahedral
Hektorit	$M_x(\text{Mg}_{3-x}\text{Li}_x)(\text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$	Trioktahedral
2:1 Vermikülit grubu (birim formül başına yük yoğunluğu: ~0,6-0,9)		
Dioktahedral vermikülit	$M_x(\text{Al}_{2-y}\text{Fe}_{4-3y})(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$	Dioktahedral
Trioktahedral vermikülit	$M_x(\text{Mg}_3)(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$	Trioktahedral
2:1 Mika grubu (birim formül başına yük yoğunluğu: ~0,6-1)		
Mika (muskovit)	$\text{K}(\text{Al}_2)(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Dioktahedral
İllit	$\text{K}_x(\text{Al}_2)(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Dioktahedral
Biotit	$\text{K}[(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2})(\text{Fe}^{+3}, \text{Al}, \text{Ti})](\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Trioktahedral
Kokeit	$[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][(\text{Al}_2)(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$	Dioktahedral
2:1 Klorit grubu		
Klinoklor	$[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6][(\text{Mg}_3)(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$	Trioktahedral
Şamosit	$[\text{Fe}_2\text{Al}(\text{OH})_6][(\text{Mg}_3)(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$	Trioktahedral
2:1 Zincir yapılı olanlar		
Sepiyolit	$M^{+2}_{(x+y+2z)/2}(\text{Mg}_{8-y-z}M_y^{+3}\square_z)(\text{Si}_{12-x}M_x^{+3})\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4.8\text{H}_2\text{O}$	
Paligorskit	$M^{+2}_{(x-y+2z)/2}(\text{Mg}_{5-y-z}M_y^{+3}\square_z)(\text{Si}_{8-x}M_x^{+3})\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4.4\text{H}_2\text{O}$	

M_{int} = yapıya giren metal iyonları; M_{okt} = oktahedral konumları işgal eden katyonlar;
 M_{tetra} = tetrahedral konumları işgal eden katyonlar

4.3.2. Kristal yapıdaki kil mineralleri

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

(A) İki tabakalı olanlar: En çok bilinen iki tabakalı kil minerali kaolinittir.

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

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

(a) Genişleyen kristal yapılı olanlar: En çok bilinenleri montmorillonit ve bentonit mineralleridir. Montmorillonit ve bentonitler Bölüm 4.4'de detaylı olarak açıklanmaktadır.

(b) Genişlemeyen kristal yapılı olanlar: Bu gruptaki killerin en yaygın olanı mikalara benzer yapıda olan illit grubu mineralleridir. İllitin yapısal formülü $K_{1,6}Al_4(Si_{6,4}Al_{1,6})O_{20}(OH)_4$ şeklinde olup, yapısı dioktahedral [2:1 (T:O:T)] olarak bilinir. İllitin kimyasal ayrışmasında tetrahedral tabakadaki beş Si'dan birinin yerine Al geçmiştir. Oktahedral tabakadaki Al^{+3} ve Mg^{+2} iyonları, Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonları ile yer değiştirirler. İllitler ince taneli mikalara bağlı olarak bulunmakta ve silikat tabakaları arasındaki eksik olan K'ların yerini ise su doldurmaktadır. İllitlerin genişleme kapasitesi de hidrasyon derecesine uygundur. İllitler doğada en yaygın olarak bulunan kil mineralleridir (Grim 1968).

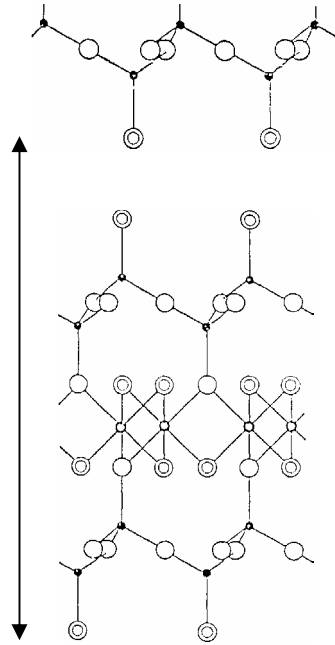
(C) Karışık tabakalı olanlar: Karışık tabakalı kil minerallerinin en yaygın olanı yeşil renkli, demirce zengin olan kloritlerdir. Bunlar yapısal özelliklerinden dolayı kolayca yer değiştirebildikleri için bir çok klorit türü oluşmuştur.

Kloritin yapısı, trioktahedral mika tabakaların brusit yapısında bir bağlayıcı ile bağlanarak yinelenmesinden oluşmaktadır. Kloritin formülü $[(Mg_{10}Al_2)(SiAl_2)O_{20}(OH)_{16}]$, trioktahedral, 2:1 (T:O:T) + brusit] şeklindedir (Grim 1968).

(D) Zincir yapılı olanlar: Zincir yapıdaki kil minerallerinin en yaygın olanı sepiyolittir. Sepiyolit ayrıntılı olarak Bölüm 4.6'da açıklanmaktadır.

4.4. Montmorillonit ve Bentonit

$Al_4(Si_4O_{10})_2(OH)_4$ genel formülüyle gösterilen doğal montmorillonit kristali alttan ve üstten iki silika tabakası ile kuşatılmış bir gibsit tabakasından oluşan kristal ünitelerin (2:1) üst üste gelmesiyle meydana gelmiştir. Silis ve gibsit tabakaları oksijen atomuyla birbirine bağlanmıştır. Montmorillonitin birim hücre yapısı Şekil 4.4'de gösterilmektedir (Erdem 2004).



Şekil 4.4. Montmorillonitin birim hücre yapısı

Tabakaları van der Waals bağlarıyla birarada tutulur. Birimler arasındaki bağlar çok zayıf olduğundan aralarına su veya diğer polar moleküller kolaylıkla girebilirler (Caine ve ark. 1999). En genel yer değiştirmeler Mg^{+2} ve Fe^{+3} kationları ile gerçekleşmekte olup; Zn^{+2} , Ni^{+2} , Li^{+} ve Cr^{+3} vb. kationlar ise daha az yer değiştirirler. Yer değiştirmeler sonucu, Si^{+4} yerine Al^{+3} ve Al^{+3} yerine de Mg^{+2} 'nin geçmesi, montmorillonit yapısında pozitif yük eksikliğine neden olur. Bu eksiklik, OH^{-} yerine O^{-2} geçmesi veya oktahedral tabakalar içine fazla sayıda kation girmesiyle dengelenebilir. Bu iyonlar kil yapısına zayıf olarak tutundukları için iyonlarla hemen yer değiştirebilirler. Bu yüzden montmorillonit kilinin, iyon değişim kapasitesi oldukça yüksektir (yaklaşık $0,9 \text{ mek g}^{-1}$) (Erdem 2004; Sarıiz ve Nuhoglu 1992).

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

Bentonit partikülleri tamamen veya kısmen koloidal boyutlara sahip olduğundan su içinde uzun süre süspansiyon halinde kalabilirler. Şişen bentonitlerin sulu süspansiyonlarında pH değeri 8,5-9,5; şişmeyen bentonitlerde ise 4-7 arasındadır. Şişen bentonitler kuru iken gri, koyu gri, yeşil ve krem rengindedir. Şişmeyen bentonitler ise gri, mavi, yeşil, kırmızı ve kahverenginin farklı tonlarındaki renklerde olabilirler. Saf beyaz bentonitlere çok az rastlanmaktadır. Bentonitlerin ayırt edici özellikleri; suya karşı duyarlı olmaları, kolay çözünüp dağılmaları ve hacimce genleşmeleri, bazik süspansiyonlar oluşturmaları, örneğin; benzidin ile lacivert renk vermeleridir (Tetik 2001; Albayrak 1990).

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

- a) **Alkali bentonitler:** Asit ile reaksiyona girdiklerinde özelliklerini korurlar ve kolayca yer değiştiren alkali bazları içerirler.
- b) **Alkali yarı bentonitler:** Yer değiştirebilen alkali bazları içerirler ve asitle reaksiyona girdiğinde özelliklerini kaybederler.
- c) **Toprak alkali bentonitler:** Yer değiştirebilen toprak alkali bazları içerirler ve alkali tuz ile reaksiyona girdiklerinde bentonit özelliği kazanabilirler.
- d) **Toprak alkali yarı bentonitler:** Asitle işleme sokulduktan sonra alkali bentonit özelliği kazanamazlar (Seyhan 1972).

4.4.1. Bentonit yataklarının oluşumu

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

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

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

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

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

4.5. Bentonitin Kullanım Alanları

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

- 1) **Döküm endüstrisi**: Bentonitin koloidal özelliği ve yüksek plastisitesi nedeniyle katıldığı kuma bağlayıcı özellik kazandırmasından dolayı en çok kullanıldığı yerlerden birisi döküm endüstrisidir.
- 2) **Petrol endüstrisi**: Bentonitin en çok kullanıldığı bir diğer endüstri alanıdır. Bu alanda bentonit başlıca sondaj çamuru, alkilleme ve izomerizasyon gibi reaksiyonlarda katalizör ve ağartıcı adsorban olarak kullanılmaktadır. Ayrıca kükürtün, katalizör zehiri olabilecek zararlı elementlerin, istenmeyen asfaltitlerin ve reçinemsî maddelerin petrol ürünlerinden uzaklaştırılmasında, petrol stoklarında kalan asitin nötralize edilmesinde ve arıtım işlemlerinde suyun giderilmesinde de bentonit kullanılmaktadır.
- 3) **Gıda endüstrisi**: Şarap, likör, bira, meyva suları ve sirkeye bulanıklık veren bazı yabancı maddelerin giderilmesinde bentonitler kullanılmaktadır. Ayrıca bentonitler şarapta bulunan demir içeriğini de düşürür. Negatif yüklü kil tanecikleri bulanıklık veren maddelerle birleşerek çöker ve çözelti berraklaşır. Şarap endüstrisinde kullanılan bentonitin sodyum bentoniti olması ve yapısında demirin çok az olması gerekir.
Şeker kamışının renginin giderilmesinde, saflaştırılmasında ve berraklaştırılmasında, yağların ağartılmasında, nötralleştirilmesinde, su ve kokularının giderilmesinde yine bentonitler kullanılmaktadır.
- 4) **Seramik endüstrisi**: Bentonit seramik hamurunun plastisitesini artırarak çalışma kolaylığı sağlamaktadır. Seramik çamurunun homojen karışmasını sağlar, kuruma çatlaklarını ve seramiğin piştikten sonraki kırılganlığını azaltır.
- 5) **Cimento üretimi**: Portland çimentosuna %1-2 oranında bentonit eklenmesi, beton ve çimento harçlarının çalışılabilirlik özelliğini artırarak, homojenliği sağlar, hava ve su geçirme özelliğini ve betonun dayanımını artırır ve donma zamanını azaltır.
- 6) **Boya ve mürekkep üretimi**: Bentonitler inert dolgu maddesi olarak hem yağ-

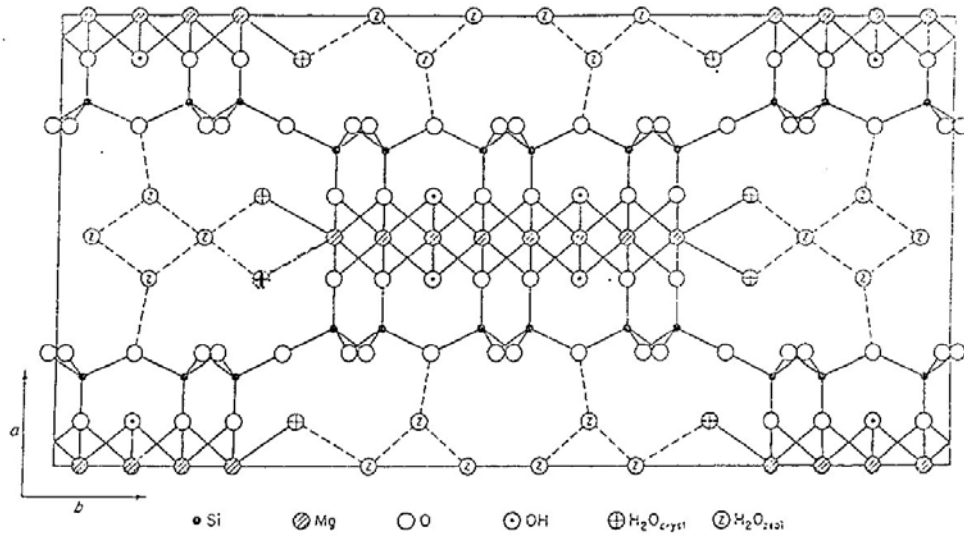
esaslı hem de su-esaslı boyalarda kullanılmaktadır. Bu amaçla bentonitin süspansiyon, koyulaştırıcı ve emülsiyon yapıcı etkisinden yararlanılmaktadır.

- 7) **Kağıt endüstrisi:** Bu alanda dolgu maddesi olarak kaolinit kullanılmakla birlikte kağıt hamuru harcına %1 bentonit katılması, zift, katran, yağlar ve reçinemsı maddelerin toplanmasını önleyici etki yapmaktadır. Ayrıca eski gazete kağıtlarının mürekkeplerinin giderilmesinde, bentonit adsorban olarak kullanılmaktadır.
- 8) **İlaç, farmasotik ve kozmetik endüstrisi:** Bentonitler; morfin, kokain ve nikotin toksisitesinde antidotal etki gösterirler, radyolojik ölçümler için kullanılan BaSO₄ süspansiyonlarını iyileştirirler ve vitamin derişimlerinin hazırlanmasında ve saflaştırılmasında kullanılırlar. Ayrıca bazı antibiyotiklerin kararlılığını arttırmada, diş macunlarında, mantar ilaçlarında ve pestisitlerde bentonit etkindir.
- 9) **Temizlik malzemeleri üretimi:** Bentonitler, karbon partiküllerine olan ilgileri, emülsiyon ve dispersiyon yapıcı olmaları ve deterjan etkileri nedeniyle sabunlarda kullanılmaktadırlar.
- 10) **Lastik ve kauçuk üretimi:** Bentonitik killer kalınlaştırma ve stabilize etme amacıyla latekse katkı maddesi olarak katılmalarının yanısıra kauçuk esaslı boyalarda ve kauçuk yapıştırıcılarda emülsiyon stabilizatörü olarak kullanılmaktadırlar.
- 11) **Yangın söndürücü olarak:** Bentonitin yapısında su tutma özelliğinden yangın söndürücülerde yararlanılmaktadır.
- 12) **Yapıştırıcı üretimi:** Bentonitler yüksek dispersiyon ve süspansiyon özellikleri nedeniyle lateks ve asfaltit gibi maddeler için üretilen bazı yapıştırıcılarda kullanılmaktadır.
- 13) **Su arıtımı:** Bentonitler dispersiyon ve sorpsiyon özellikleri nedeniyle endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılmaktadır.
- 14) **Tarım ve hayvancılıkta:** Bentonitler adsorplama, su tutma ve bitki besinlerini tutma özellikleri bakımından bitkiler için kullanılan topraklarda tercih edilirler. Ayrıca bentonitler peletlenmiş hayvan besinlerinde bağlayıcı ve ıslak-lapa tipi hayvan yiyeceklerinde süspansiyon yapıcı madde olarak ve ayrıca hayvan althığı ve koku giderici olarak da kullanılmaktadır.

15) **Radyoaktif atıkların artımı:** Yüksek katyon değişim kapasitelerinden dolayı bentonitik killer bir deri hastalığına sebep olan ^{137}Cs ve sütün bozulmasına yol açan, kemik ve dokularda birikmeye yol açan ^{90}Sr izotoplarının uzaklaştırılmasında kullanılmaktadırlar (Albayrak 1990).

4.6. Sepiyolit

Sepiyolit, $[\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ formülü ile ifade edilen fillosilikatlar grubuna ait, magnezyum hidrosilikattan oluşan doğal bir kil mineralidir. Sepiyolit, tetrahedral ve oktahedral oksit tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve sepiyolit lif eksenine boyunca uzanan kanal boşluklarına sahiptir (Sabah ve Çelik 1998). Kanallar zeolitik su ile doludur. Her blok iki tetrahedral silika tabakası arasında yer alan üç oktahedral tabakadan oluşmuştur. Bu oktahedral tabakalarda, oksijen atomları tarafından oktahedral düzenlemede çevrelenmiş, iki farklı yapısal durumda bulunan Mg^{+2} iyonları yer almaktadır. Blok uçlarındaki Mg^{+2} iyonları iki su molekülü oksijenine, blok içindeki Mg^{+2} iyonları ise iki hidroksit grubu oksijenine bağlıdır (Şekil 4.5) (Grim 1968).



Şekil 4.5. Sepiyolit birim hücre yapısı (Brauner ve Preisinger)

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

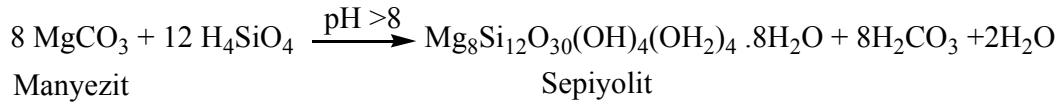
Kil minerallerinin iç yapıları ve kimyasal bileşimleri baz alınarak yapılan sınıflandırmaya göre sepiyolit, kristalin killerin zincir yapılı olan grubuna aittir. Zincir yapısına sahip minerallerin kristal yapılarında üç tür aktif soğurma merkezi bulunmaktadır. Bunlar;

- 1) **Tetrahedral silika tabakasındaki oksijen atomları:** Bu minerallerin tetrahedral tabakalarındaki düşük izomorfik değişimlerden dolayı oksijen atomları zayıf elektron taşıyıcısıdır ve dolayısıyla bunların adsorbe türlerle etkileşimi de zayıftır.
- 2) **Mg^{+2} iyonları ile koordine olmuş su molekülleri (her Mg^{+2} iyonu için iki H_2O molekülü):** Bunlar, adsorplanan türlerle hidrojen bağları oluşturabilirler.
- 3) **Lif eksenine boyunca uzanan Si-OH grupları:** Bunlar tetrahedral tabakanın dış yüzeylerinde Si-O-Si bağlarının kırılması sonucu oluşurlar. Söz konusu kırılmadan doğan artı yük, bir proton veya bir hidroksit molekülü ile bağlanarak yükünü nötrleştirir. Bu gruplar, lif eksenine boyunca 5 Å aralıklarla dizilim gösterir ve bunların sıklığı, kristallerin doğal yapısı ve liflerin boyutları ile ilişkilidir. Bu Si-OH grupları, sepiyolitinin dış yüzeyinde adsorplanan moleküllerle etkileşime girebilir ve belirli organik reaktifler ile kovalent bağ oluşturma yeteneğine sahiptir.

Sepiyolit kendine özgü yapısından dolayı son derece yüksek bir adsorpsiyon özelliğine sahiptir ve kendi kütlelerinin 200–250 katı kadar su tutabilir. 300 °C'nin üzerine ısıtıldığında, yapısal değişikliklere ve gözeneklerin tahrip olmasına bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesi azalır ve dolayısıyla sepiyolitinin genleşme özelliği yoktur, denilebilir.

Sepiyolit, genellikle su ve amonyak gibi polar moleküller ile polar olmayan bileşikleri ve daha az miktarlarda da metil ve etil alkollerini adsorplayabilmektedir. Ancak, polar olmayan bileşiklerin adsorpsiyonu dış yüzeylerle sınırlı olup, tutulan molekülün boyutuna ve şekline bağlıdır (Sabah ve Çelik 1998).

Sepiyoliti oluşturan ana kayanın magnezyum içeren serpantin veya serpantinit olduğu sanılmaktadır. Bunların içinde damarlar halinde bulunan $MgCO_3$ tamamen kara veya bataklık koşullarında bozunarak SiO_2 ve H_2O ile birleşir. Bu şekilde oluşmuş magnezyum hidrosilikat bir sepiyolittir. Bu tür sepiyolit, elle kullanılabilir ve madeni kesicilerle işlenebilir sertlikte ve homojenliktedir. Bu tip sepiyolitlere, α -sepiyolit veya lületaşı denir.



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



Lületaşı ile sepiyolitik kil arasında şu önemli farklılıklar vardır:

- 1) Lületaşı suda yüzer. Sepiyolitik kil suya gömülür ve suda kolayca dağılır.
- 2) Lületaşının yapısındaki SiO_2 ve MgO miktarı, sepiyolitik kildekinden çok daha fazladır.
- 3) Sepiyolitik kildeki yüzde oranı düşmüş olan SiO_2 ve MgO 'ın yerini, Al_2O_3 , Fe_2O_3 ve CaO aynı oranda artarak almaktadır. İşte bunlardan dolayı, sepiyolitinin ateş kaybı, lületaşından çok daha fazladır.

Kil minerallerinden oluşan sert lületaşı, bir yarı kıymetli taş; aynı veya çok yakın bileşimdeki sepiyolitik kil ise, endüstriyel madenler grubundan bir kil olarak da bilinir. Sepiyolitik kil dünyada en çok İspanya'da bulunur. Az

miktarlarda Çin’de, ABD’de ve Türkiye’de de bu tür kile rastlanır. Bu sedimenter birimlerin %50’den fazlası sepiyolitik kil, %3 ile 7’si organik maddedir. Sepiyolitik kil ve organik maddelerin hepsi kütlenin %100’nü oluşturmuyorsa, tamamlayıcı olarak Al_2O_3 , Fe_2O_3 ve CaO gibi bileşikler yapıya artarak girer ve kalite de o oranda düşer.

Kaygan görünümlü, ince taneli, toprağımsı bir yapıya sahip tabakalı sepiyolit, genellikle beyaz, krem, gri veya pembe renkli ve ayrıca organik madde içeriğine bağlı olarak, koyu kahverengi ve siyahımsı da olabilir (Sabah ve Çelik 1998). Bunlar; yüzeye yakın yataklar halinde çökelmiştir. Ham haldeyken %45 su içerirler; güneşte kurutulunca bu oran %30’a düşer. Daha sonra sepiyolit 700°C’ye kadar ısıtılarak, nem %12’ye kadar indirilebilir. Bu şekilde elde edilen kil, çeşitli özelliklerine bağlı olarak ayrılıp paketlenir ve pazarlanırlar (Yüksel 2000).

4.6.1. Sepiyolitin kullanım alanları

Sepiyolitin endüstriyel kullanımlar için değerlendirilmesinde, kimyasal bileşiminden daha çok fiziksel özellikleri önemlidir. Sepiyolitte aranan koşullar endüstriyel uygulama alanlarına bağlı olarak değişmektedir. Sepiyolitin sahip olduğu sorptif, reolojik ve katalitik özelliklerinden dolayı çok geniş kullanım alanları bulunmaktadır.

Büyük yüzey alanı, mekanik dayanıklılığı ve ısıl duyarlılığından dolayı son zamanlarda sepiyolit partikülleri, katalizör taşıyıcısı olarak smektit ve kaolin grubu minerallere tercih edilmektedir. Hidrojenasyon, desülfürizasyon, dimetilizasyon, etanolden bütadien ve metanolden hidrokarbon eldesi gibi birçok katalitik proseste Co, Ni, Fe, Cu, Mo, W, Al ve Mg’un katalitik destekleyicisi olarak sepiyolit kullanılmaktadır. Sepiyolitin katalitik uygulamaları arasında alkenlerdeki C=C bağlarının hidrojenasyonu, otomobil egzozları ve fabrika bacaları için katalitik seramik filtre üretimi, etanolden butadien, metanolden hidrokarbon üretimleri ve sıvı yakıtların hidrojenasyonu sayılabilir.

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

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

Sepiyolit; reolojik özelliklerine göre, çözelti kalınlaştırıcı ve tiksotropik özellikleri nedeniyle boya, asfalt kaplamaları, gres yağı ve kozmetik ürünlerde, yüksek elektrolit derişimi ve sıcaklığa sahip derin sondajlarda çamur malzemesi olarak, tarımda toprak düzenleyicisi olarak; tohum kaplama ve gübre süspansiyonlarında, haşere ve böcek ilaçları taşıyıcısı olarak, bağlayıcı özelliğinden dolayı eczacılıkta ve katalizör taşıyıcı pelet ve tablet olarak, kağıt, mukavva, filtre ve duvar kağıdı ve kauçuk endüstrilerinde dolgu maddesi olarak, tuğla ve seramik ürünlerinde ve deterjan endüstrisinde sıklıkla kullanılmaktadır.

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

4.7. Killerin Modifikasyonu

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

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

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

Doğal killer apolar ve iyonik olmayan organik bileşikler için etkili adsorban değildirler. Doğal killerin Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi değişebilen inorganik katyonları suda kuvvetli bir şekilde hidratlaşırlar ve kil yüzeyine hidrofilik bir özellik kazandırır. İnorganik katyonların uzun alkil zincirli organik hidrokarbonlarla yer değiştirmesi, organofilik karakterli organo-killeri oluşturur. Organik katyonun alkil grupları tabakalar arasına bağlanır. Killerin modifikasyonu için kullanılan bileşiklerden en yaygın olanları; tetrametil amonyum, heksadesiltrimetil amonyum, dodesiltrimetil amonyum, benziltrimetil amonyum ve tetrametilfenil amonyum bileşikleridir (Jaynes ve Vance 1999).

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

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

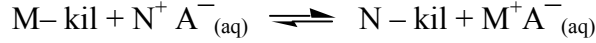
4.8. Katyon Değişim Kapasitesi (KDK)

Katyon değişimi ilk kez Thompson ve Roy (1850) tarafından incelenmiştir. Araştırmacılar çalışmalarında, toprakların amonyakla karıştırılıp su ile özütlendikten sonra amonyağın büyük bir kısmının geride kaldığını bulmuşlar ve topraklarda katyon değişiminin silikat bileşikleriyle ilişkili olduğunu göstermişlerdir.

İzomorfik yer değiştirmeler düşük değerlikli bir katyonun, daha büyük değerlikli bir katyon ile yer değiştirmesini gerektirir. Burada yapı negatif yüklüdür ve bu yük eksikliği, bazı M^+ katyonlarının yapıya dıştan adsorpsiyonu ile karşılanmaktadır. M^+ tipi katyonları adsorplamış kil, M-kil şeklinde gösterilebilir. Kil suda aşağıdaki gibi bir miktar iyonlaşır.

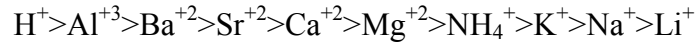


M^+ katyonunun, N^+ gibi diğer bazı katyonlarla yer değiştirmesi olasıdır. Kilin, NA gibi bir N^+ tuzu çözeltisi ile reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilebilir.



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

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



Buna göre; H^+ veya Ca^{+2} , Na^+ ile kolayca yer değiştirebilir, ancak bunun tersi kolayca gerçekleşemez. Eğer kil üzerinde adsorplanmış Ca^{+2} 'nin NaCl çözeltisi kullanılarak Na^+ ile yer değiştirmesi istenirse, oldukça derişik bir NaCl çözeltisi kullanılması gerekir. Diğer taraftan, eğer kil üzerinde Na^+ adsorplanmışsa, seyreltik bir $CaCl_2$ kullanılarak Na^+ 'nin Ca^{+2} ile yer değiştirmesi sağlanabilir. Killerde en yaygın değişebilir katyonlar; Ca^{+2} , Mg^{+2} , H^+ , K^+ , NH_4^+ ve Na^+ , anyonlar ise; SO_4^{-2} , Cl^- , PO_4^{-3} ve NO_3^- 'dır.

Bir katyonun diğeriyle değişimi “katyon değişim” veya “baz değişimi” olarak bilinir. Bu yolla adsorplanacak veya değişecek katyonun miktarı “katyon değişim kapasitesi” olarak adlandırılır (Albayrak 1990).

Katyon değişim kapasitesi (KDK), 100 g mineralin adsorpladığı katyonun miliekivalent (mek/100 g)'ı olarak ifade edilir. Killerde katyon değişimin nedenleri şöyle özetlenebilir:

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

Katyon değişimi kilin doğasına, katyonların özellik ve derişimine, ortamda bulunan anyonların özellik ve derişimlerine, tanecik boyutuna, sıcaklığa ve ortamın pH'sına bağlıdır.

İyonun değerliği arttıkça yer değiştirme gücü de artar. Örneğin; hidrojen iyonunun, +2 veya +3 değerlikli iyonlarla, iyon yarıçapı büyüdükçe yer değiştirmesi kolaylaşır. Çözeltide bulunan anyonun durumu da katyonun yer değiştirmesini etkiler. Eğer anyon kil tarafından kolayca tutulursa, katyonun da kil tarafından tutulmasının artacağı beklenir.

Katyon değişiminin büyük kısmı kırık bağlardan kaynaklanan kaolinit ve illit gibi minerallerde, doğal olarak tanecik boyutunun küçülmesiyle KDK'da bir artma gözlenir. Smektit türü killerde ise tanecik boyutunun değişmesi KDK'yı fazla etkilemez. Sıcaklığın KDK üzerine etkisi genelde azdır. Sıcaklık arttıkça genel olarak KDK azalır ama azalma tekdüze değildir. Ortam pH'sının azalması ile KDK'nın arttığı bulunmuştur (Albayrak 1990).

Sepiyolit ve diğer kil minerallerinin nötr ortamda belirlenen KDK değerleri Çizelge 4.2'de verilmektedir.

Katyon değişim kapasitesi, Si^{+4} iyonunun üç değerlikli katyonlarla yer değiştirmesi sonucu açığa çıkan ve büyük ölçüde kristal içi yer değiştirmelerle dengelenmeye çalışılan elektriksel yükün telafi edilmesi gereksinimine ve lif kenarlarındaki kırılmış bağların varlığına dayalıdır. Sözkonusu kırılmış kimyasal bağlar, özellikle daha iyi kristalin formlar gösteren sepiyolitlerde, KDK'nin en önemli etkenidir.

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

Çizelge 4.2. Tipik kil minerallerinin pH=7’de belirlenmiş KDK değerleri

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

4.8.1. KDK belirleme yöntemleri

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

4.9. Killerde Yüzey Alanı ve Yüzey Alanı Belirlenmesi

Yüzey kimyası, kataliz, adsorpsiyon araştırma ve uygulamalarında kullanılan katı maddelerin özgül yüzey alanı (ÖYA), onların en önemli karakteristiklerinden biridir. Yüzey alanı kavramı, katının dış yüzeyinden daha çok, küçük gözeneklerin yüzeylerini de içerecek şekilde iç yüzeyi ile bağlantılı olarak toplam yüzey alanıdır. ÖYA, genellikle katının birim kütlesi başına yüzey alanı olarak ifade edilmekte ve m² g⁻¹ birimiyle verilmektedir (Albayrak 1990).

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

Dolaylı yöntem ise, çok tanınmış bir yöntem olup, adsorplanan maddenin basınç veya derişimindeki değişikliği ölçüp, buradan ne kadar maddenin adsorplanmış olduğunu bulmaya dayanır (Dean 1956).

Yüzey alanı belirlenmesinde; gaz veya buhar adsorpsiyonu, çözeltiden çözünenin adsorpsiyonu gibi adsorpsiyona dayalı yöntemler ve elektron mikroskobu, ıslanma ısısı, civa porozimetresi, DTA tekniği, gaz geçirgenliği, partikül boyut verilerinden hesaplama ve radyasyon absorpsiyonu gibi adsorpsiyondan bağımsız çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Ayrıca çok kısa sürede yüzey alanı belirlenmesi için otomatik sistemler de bulunmaktadır.

Yüzey alanı belirlenmesi için yukarıda değinilen birçok yöntem önerilmişse de uygulamada en güvenilir yöntem gaz veya buhar adsorpsiyonudur. Bu yöntemle yüzey alanı belirlenmesi uzun zaman alır ve yüksek vakum aparatları gerektirir. Yöntem, genellikle Brunauer ve çalışma arkadaşlarının kuramına göre sabit bir sıcaklıkta miktarı bilinen katı tarafından adsorplanan gaz niceliğinin hacimsel veya gravimetrik olarak ölçülmesi esasına dayanır. Bu yüzden yöntem BET (Brunauer, Emmett, Teller) yöntemi olarak da bilinir. BET yönteminde her ne kadar gaz veya buharlar kullanılıyorsa da genellikle N₂ gazı kullanılmaktadır. Ayrıca IUPAC tarafından bütün katıların yüzey alanının belirlenmesi için standart bir yöntem olarak, 77 K'de N₂ gazı adsorpsiyonunun BET analiziyle değerlendirildiği yöntem önerilmiştir.

Çözeltiden adsorpsiyon yöntemleri için Kristal Violet, Orange II, Ponceau II R, Asit Mavisı 25, Metilen Mavisı gibi çeşitli boyarmaddeler ve yüzey-aktif bileşikler, bazı yağ asitleri, fenol ve p-nitrofenol gibi diğer bazı maddelerin adsorpsiyonu önerilmektedir.

Çözeltiden adsorpsiyonda, çözeltilerinin kolayca kolorimetrik olarak analiz edilebilmeleri nedeniyle boyalar sıklıkla kullanılır, fakat boyarmadde molekülleri çoğunlukla iyonik miseller şeklinde adsorlandığından, adsorplanan taneciğin gerçek kesit alanı bilinemez. Bu yüzden ÖYA için çözelti adsorpsiyonu her zaman güvenilir değildir. Ayrıca belirli bir madde tüm adsorbanlar (veya diğer maddeler) üzerinde iyi sonuç vermez.

Metilen Mavisı ile bazı hidrofobik maddeler için yeterli sonuçlar alınabildiği halde, hidrofilik yüzeylerde boya etkilendiğinden dolayı iyi sonuç

alınmamaktadır. Ayrıca Metilen Mavisi ile silikajel, aktif kömür gibi bazı mikro gözenekli maddelerde çok küçük yüzey alanları elde edilmektedir. Aynı zamanda yöntem, kation değişim kapasitelerinin belirlenmesinde de kullanılabilir. Kil, oldukça sulu bir süspansiyon oluşturacak şekilde Metilen Mavisi çözeltisi ile reaksiyona sokulduktan sonra araya karıştırarak adsorpsiyonun dengeye ulaşması için bir süre bekletilir. Süspansiyon santrifüjlenerek ayrıldıktan sonra, bir spektrofotometre yardımıyla sıvı kısımdaki Metilen Mavisi derişimi belirlenir. Buradan kil tarafından adsorplanan Metilen Mavisi niceliğine, ardından da yüzey alanına geçilir (Taylor 1985).

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

5. ADSORPSİYON

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

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

- Ucuz ve bol miktarda olmalı,
- Rejenere edilerek tekrar tekrar kullanılabilmeli,
- Fiziksel sağlamlığı olmalı,
- Kimyasal reaksiyonlara girmemeli,
- Kapasitesi yüksek olmalı,
- Bir karışımdan belirli bir veya birkaç maddenin ayrılması isteniyorsa bu maddelere karşı seçicilik özelliği göstermelidir (Erdik 1987).

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

Kolay adsorplanan maddeler:

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

Zor adsorplanan maddeler,

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

Kolay adsorplanan metaller:

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

Zor adsorplanan metaller:

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

Kolay adsorplanan inorganik bileşikler:

- Klorlu, bromlu, iyotlu ve florürlü bileşiklerdir.

Zor adsorplanan inorganik bileşikler:

- Nitrat, fosfat, klorür, bromür ve iyodürdür.

Katı yüzeylerde adsorpsiyon çok karmaşık bir süreçtir ve henüz tam olarak anlaşılammıştır. Buna karşın katı yüzeylerde gerçekleşen tüm adsorpsiyon olayları iki ana gruba ayrılabilir: Bunlar; fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon ya da kısaca fizisorpsiyon ve kemisorpsiyondur.

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

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

Kimyasal adsorpsiyonda ise aktivasyon enerjisi kimyasal reaksiyon ısısı derecesindedir. Adsorplanmış tabaka monomolekül kalınlıktadır. Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür. Çünkü kimyasal adsorpsiyon süreçleri belirli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edildiği için ancak belirli minimum sıcaklık üzerinde reaksiyon hızla gelişir. Kimyasal adsorpsiyon, maddenin kaynama noktasının hatta kritik sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşir. Çizelge 5.1'de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon türlerinin belirlenmesinde önemli parametreler açıklanmaktadır.

Uygulamada fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun ayırt edilebilmesi için deneysel çalışma yapılması gerekmektedir. Bu ayırım için gerekli kriterlerden birisi entalpi değişiminin büyüklüğüdür. Kimyasal adsorpsiyona eşlik eden entalpi değişimi, fiziksel adsorpsiyondakinden oldukça büyüktür. İkinci kriter ise sürecin oluşma hızıdır. Genellikle fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyona göre çok daha hızlı gerçekleşir. Üçüncü bir kriter de sıcaklık aralığı veya adsorplanan

miktara sıcaklığın etkisidir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan madde miktarı sıcaklık artışı ile daima düzenli olarak azalır. Adsorpsiyon tipleri arasında ayırım yapabilmek için diğer bir kriter ise, spesifiklik derecesidir. Fiziksel adsorpsiyon spesifik değildir, bunun tersi olarak kimyasal adsorpsiyon katının yüzeyinde oluşup, tepkime olasılığı maddelerin doğasına bağlı olduğundan oldukça spesifiktir ve ancak kimyasal bir bağ oluşursa gerçekleşir (Yücel 1992).

Çizelge 5.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması (Yücel 1992)

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

5.1. Çözültiden Adsorpsiyon

Katı yüzeylerde de sıvılardaki gibi, moleküllerdeki denkleşmemiş kuvvetlerin etkilerinden dolayı serbest bir enerji meydana gelir. Katı yüzeydeki bu serbest yüzey enerjisi her noktada aynı değildir. Sıvılarda ise yüzeyle sıvının içi arasında dinamik bir denge olduğundan her noktada serbest yüzey enerjisi aynı değerdedir. Katı yüzeyinde moleküllerin yeri sabit, yani katıların serbest yüzey enerjileri sıvılarınki ile aynı büyüklükte ve van der Waals kuvvetlerinin büyüklüğü de aynı boyuttadır. Bir sıvı çözünmeyen, bir katı yüzeyi ile etkileştiği zaman her iki fazın molekülleri ortak yüzeyde birbirini genellikle çekerler ve ara yüzey gerilimi her iki fazın ayrı ayrı yüzey gerilimleri toplamından daha düşük olur. Ara yüzeyin bir

serbest enerjisi vardır ve bu serbest enerji yüzey alanını minimuma indirme eğilimindedir. Bu genellemelerden yola çıkarak bir çözücüde çözülmüş maddenin adsorpsiyonunu ikiye ayırabiliriz. Bunlar; yüzey gerilimindeki değişiklikten ve elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyonlardır.

1. Yüzey gerilimindeki değişiklikten ileri gelen adsorpsiyon: Bir çözeltilerde çözülmüş bir madde, yüzey tabakasında ve sıvının içinde farklı bir dağılıma sahiptir. Yüzey gerilimini azaltan maddelerin sınır yüzeyindeki derişimleri, sıvı içindekinden daha yüksektir ve bu durumda adsorpsiyon pozitifdir. Yüzey gerilimini arttıran maddelerin sınır yüzeyindeki derişimleri ise daha düşüktür, bu durumda ise adsorpsiyon negatifdir. Örneğin; su ile kömür arasındaki yüzey gerilimini düşürürsek, çözülmüş madde kömür-su sınırında toplanır ve pozitif adsorpsiyon kendini gösterir. Bu tipe giren adsorpsiyon şu genel özellikleri gösterir:

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

2. Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon: Eğer farklı kimyasal yapıda iki faz birbiri ile etkileşirse, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu fark, ara yüzeyin bir tarafını pozitif, diğer tarafını negatif yükleyerek yük ayırımını gerçekleştirir. Eğer fazın biri katı, diğeri bir elektrolitik çözelti ise birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Sonuç olarak birçok katı, su ile etkileştiğinde bir elektrik yükü kazanır, su ile katı zıt yüklenir. Böylece yüzeydeki bu elektriksel yük, suda bulunan zıt işaretli

iyonları adsorplar. Örneğin; renkli bir çözelti, katı bir adsorbanla karıştırılıp süzülürse çözeltinin renksizleştiği görülür (Yüksel 2000; Yücel 1992; Albayrak 1990).

5.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Etmenler

Adsorpsiyon büyük ölçüde adsorplayıcı ve adsorplanan maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Adsorbanın yapısı, adsorplanacak maddenin büyüklüğünü ve konumunu belirler. Genellikle moleküler büyüklük arttıkça adsorplanacak maddenin sudaki çözünürlüğü düşer ve bu durumda adsorplanacak madde suya göre katı yüzeye daha fazla yakınlık göstereceğinden katı yüzey üzerine adsorpsiyon eğilimi artar. Ancak molekül çok büyük olursa adsorpsiyon olayı engellenir, çünkü büyük moleküller adsorbanın gözeneklerinden geçemez ve adsorpsiyon verimi düşer. Ayrıca büyük moleküller çözeltilerde çok yavaş difüze olacağından denge konumuna ulaşmak oldukça zaman alır.

Adsorbanın adsorpsiyon sırasında göstereceği etkileşim türleri, çoğunlukla yüzey alanının yapısal özelliklerine bağlıdır. Bu açıdan gözenek büyüklüğü önemlidir. Ayrıca adsorban ne kadar küçük parçalara bölünürse yüzey alanı o derecede artar, dolayısıyla adsorpsiyon yeteneği de artar. Bu nedenle maksimum adsorpsiyon verimi için genellikle toz haline getirilmiş katı adsorbanlar kullanılır. Bununla birlikte adsorban molekülünün iyonik veya nötr yapıda olması, düz ya da dallanmış zincir yapısında olması da adsorpsiyon verimini etkiler. Moleküler yapı; adsorbanın çözünürlüğünü, adsorpsiyon enerjisini, bir molekülün hangi kuvvetlerle adsorban üzerinde tutulacağını belirler ve molekülün sıvı içerisindeki difüzyon hızını etkiler. Adsorban yüzeyinde iyonize veya aktif fonksiyonel grupların bulunması kimyasal adsorpsiyon reaksiyonlarına neden olur (Pekin 1985; Laidler ve Meiser 1995).

Kaynama noktası büyüdükçe adsorpsiyon da artar. Bunun nedeni de kaynama noktası yüksek olan bir sıvı molekülünün, kaynama noktası daha düşük bir sıvı molekülünden daha büyük moleküller arası çekim kuvvetine sahip olmasıdır.

Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kimyasal benzerlik de adsorpsiyonun derecesini etkilemektedir. Örneğin; birçok –OH grubu içeren polar mineral adsorplayıcılar ve nişasta, selüloz gibi organik maddeler; su ve polar buharları tercihen adsorpladıkları halde aktif kömür gibi polar olmayan adsorplayıcılar organik buharları daha kuvvetli adsorplarlar.

Çözeltiden adsorpsiyon büyük ölçüde çözünen ve çözücünün türü ile çözeltilinin derişimine bağlıdır. Çözeltilerin adsorpsiyonu sürekli bir yer değiştirme ile birlikte gerçekleştiği ve ayrıca çözücünün de adsorplanma durumu olduğu için karmaşıktır. Örneğin; çözücü, çözünen maddeden daha kuvvetli adsorplanıyorsa, çözeltilinin geriye kalan kısmı daha derişik olacaktır. Bu durumda çözünen maddenin adsorpsiyonu negatiftir. Çözeltide ve adsorplayıcının üzerinde iyonlar varsa bu durumda iyonik adsorpsiyon gerçekleşir (Dean 1956). İyon değişim adsorpsiyonuna ait özel bir durum olarak, iyonize olmuş maddeler nötral maddelere göre daha az adsorbe olurlar. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH aralıklarında adsorpsiyon hızı artar. Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma yarışıdır (Sawyer ve McCarty 1978).

Adsorpsiyon; adsorplayıcı ve adsorbanın özelliklerinin yanısıra, çözeltilinin ilk pH'sına, adsorplanan maddenin derişimine, karıştırma hızına, etkileşim zamanına, sıcaklığa, basınca ve hacme de bağlıdır (Sarıkaya 1969).

5.3. Adsorpsiyon Kinetiği

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

- 1) **Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorplanan, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (bulk solution transport):** Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma)

oluşturduğu için çoğunlukla ihmâl edilir.

- 2) **Kütle transferi:** Film tabakasına gelen adsorplanan buradaki hareketsiz fazdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler (film mass transfer/boundary layer diffusion).
- 3) **Intraparticle (moleküller arası) difüzyon:** Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
- 4) **Adsorpsiyon:** En son olarak da adsorplanan maddenin gözenek yüzeyine tutunması gerçekleşir.

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, 1. basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamakta iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına ters bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir. 2. basamak adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, 3. basamak ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın 3. basamak olduğunu söyleyebiliriz.

Adsorpsiyon hızını belirlemek amacıyla yalancı birinci dereceden (Annadurai ve Krishman 1996) (Eşitlik 5.1) ve yalancı ikinci dereceden (Ho ve Mc Kay 1999) (Eşitlik 5.2) kinetik model denklemleri kullanılabilir.

$$\frac{1}{q_t} = \left(\frac{k_1}{q_m} \right) \frac{1}{t} + \frac{1}{q_m} \quad (5.1)$$

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_m^2} + \frac{1}{q_m} t \quad (5.2)$$

Burada;

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

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

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

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

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

Bu denklemlerden yararlanarak yalancı birinci derece için $1/t$ 'e karşı $1/q_t$ grafiği çizilirse, elde edilen doğrunun eğimi k_1/q_m 'i, ordinatı kesim noktası ise $1/q_m$ 'i verir. Aynı şekilde yalancı ikinci derece için Eşitlik 5.2'den t 'e karşı t/q_t grafiği çizilirse, eğim $1/q_m$ ve ordinatı kesim noktası da $1/k_2q_m^2$ olur. Deneylerden elde edilen veriler grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun kinetik ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur (Sarıkaya 1969; Annadurai ve Krishnan 1996; Ho ve McKay 1999).

5.4. Adsorpsiyonun Uygulamaları

Adsorpsiyonun çeşitli alanlarda önemli uygulamaları vardır. Katıların gazları adsorpsiyonunda, gaz maskeleri yapımında, vakum amaçlı, kötü kokuların giderilmesinde, gaz reaksiyonlarının katalizinde vb. işlemlerde adsorpsiyondan yararlanıldığı gibi, bunun dışında da katı-sıvı, sıvı-gaz ve sıvı-sıvı işlemlerinde de adsorpsiyonun çeşitli uygulama alanları bulunmaktadır. Bazı çöktürme işlemlerinde de iyon seçiciliği nedeniyle adsorpsiyonun önemi büyüktür. Birçok çözeltilerin renginin giderimi ve suyun arıtılmasının esası çözeltilerden adsorpsiyondur. Adsorpsiyon uygulamalarından biri de kromatografik analizdir. Bu yöntemin prensibi, çeşitli maddelerin adsorban tarafından farklı hızla adsorpsiyonuna dayanır. Aşağıda kısaca adsorpsiyonun çeşitli uygulamaları özetlenmiştir.

- 1) Gaz adsorpsiyonunun belli başlı kullanım alanları şöyledir;
 - a) Gazların kurutulması,
 - b) Toksik gazların, kokuların ve aerosollerin uzaklaştırılması için baca veya egzoz gazlarının temizlenmesi,
 - c) Bir buharlaştırıcıyı terkeden havadan çözücünün geri kazanımı,
 - d) Gazların fraksiyonlanarak ayrılmasıdır.
- 2) Sıvı adsorpsiyonunun belli başlı kullanım alanları şöyledir;

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

6. DENEYSEL BÖLÜM

6.1. Kullanılan Adsorbanlar

Bu çalışmada doğal bentonit ve sepiyolit killerinden adsorban olarak yararlanılmıştır. Deneylerde Eskişehir Dolsan firmasından sağlanan bentonit ve Eskişehir yöresi sepiyolit kili kullanılmıştır.

6.2. Na-Bentonitin ve Na-Sepiyolitın Katyon Değişim Kapasitesinin (KDK) Belirlenmesi

Na-bentonit ve Na-sepiyolitten 0,5'er g tartılıp üzerine 60 mL 0,01 M'lık metilen mavisi çözeltisi eklenerek 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Karışım süzöldükten sonra deiyonize su ile uygun derişime seyreltilerek UV spektrofotometresinde absorbansı okunmuştur. 663,5 nm dalga boyundaki absorbans değeri kullanılarak Na-bentonit ve Na-sepiyolit için KDK değeri sırasıyla 1,077 mmol g⁻¹ ve 0,544 mmol g⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

6.3. Na-Bentonit ve Na-Sepiyolitın Hazırlanması

Na-bentonit hazırlamak amacıyla, öğütölmüş olan yeterli miktarda kil üzerine 1 L, 2 M'lık NaCl çözeltisi eklenerek 24 saat boyunca magnetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra karışım süzölmüş ve elde edilen süzöntüye AgNO₃ çözeltisi ile klor testi uygulanmış ve test negatif sonuç verinceye kadar deiyonize su ile yıkanmıştır. Elde edilen Na-bentonit, bir kapsüle alınarak 120 °C'da Binder marka etövde 2 saat bekletilerek kurutulmuş, 63 µm'lik bir Fritsch marka elekten elenmiş ve deneylerde elek altına geçen kil kullanılmıştır.

Na-sepiyolit hazırlamak amacıyla, öğütölmüş olan bir miktar sepiyolit üzerine yeterli miktarda NaCl eklenmiş, deiyonize su ile 800 mL'ye seyreltilmiş ve 24 saat boyunca magnetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra karışım süzölmüş ve elde edilen süzöntüye yine AgNO₃ ile klor testi uygulanmıştır. Elde edilen Na-sepiyolit, bir kapsüle alınarak 120 °C'da Binder marka etövde 2 saat bekletilerek kurutulmuş, 63 µm'lik bir Fritsch marka elekten elenmiş ve deneylerde elek altına geçen kil kullanılmıştır.

6.4. Na-Bentonitin ve Na-Sepiyolitinin Modifiye Edilmesi

Na-bentoniti modifiye etmek için, belirli bir miktar Na-bentonite 1 L deiyonize su ve KDK değerinin 1,5 katı kadar hegzadesiltrimetilamonyum bromür $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}]$ eklenerek, 24 saat boyunca magnetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra karışım süzülerek elde edilen süzüntüye brom testi uygulanmış, deiyonize su ile yıkanmış ve etüvde $65\text{ }^\circ\text{C}$ 'da kurutulmuş ve $63\text{ }\mu\text{m}$ 'lik elekten elenmiştir.

Aynı şekilde Na-sepiyoliti modifiye etmek için de belirli bir miktar Na-sepiyolite 1 L deiyonize su ve KDK değerinin 1,5 katı kadar hegzadesiltrimetilamonyum bromür eklenerek karıştırılmış ve brom testinden sonra etüvde kurutularak elenmiştir.

6.5. Killerin Özgül Yüzey Alanlarının Belirlenmesi

Killerin özgül yüzey alanları 77 K 'de N_2 gazının adsorpsiyonu ile BET yöntemine göre Quantachrome Nova 2200E Surface Area&Pore Size Analyzer cihazı kullanılarak hesaplanmıştır. Kullanılan killer için elde edilen veriler Çizelge 6.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 6.1. Kullanılan killerin sodyum ve yüzey aktif madde ile modifiye formlarının özgül yüzey alanı değerleri

Adsorban	Özgül yüzey alanı ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)
Na-bentonit	67,49
HDTMA-bentonit	19,28
Na-sepiyolit	101,67
HDTMA-sepiyolit	15,34

6.6. Killerin Kimyasal Bileşimi ve Karakterizasyonu

Deneylerde kullanılan bentonit ve sepiyolit killerinin metal oksit bileşimlerini tayin etmek amacıyla dispersive X-ışınları spektrometresi (EDX-LINK ISIS 300) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM-Cam Scan S4) kullanılmıştır.

Bentonit ve sepiyolitte kristalin fazın varlığı Cu K α radyasyonu kullanılarak X-ışınları difraktometresinde (XRD-Rigaku Rint 2000) belirlenmiştir.

Ayrıca deneylerde kullanılan killerin kimyasal bileşimleri elementel analiz cihazı (Vario ELIII Elemental Analyzer, Hanau, Germany) ile bulunmuştur.

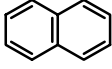
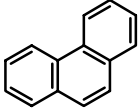
Bentonit ve sepiyolit killerin yüzey aktif bir madde olan hegzadesiltrimetilamonyum (HDTMA) bromür ile modifikasyonu sonucu organo-kil olarak bilinen HDTMA-bentonit ve HDTMA-sepiyolit elde edilmiştir. Bu oluşumun olup olmadığı yani yüzey aktif maddenin killerin tabakaları arasına girip girmediğini anlamak için doğal killerin ve modifikasyonla elde edilen organo-killerin KBr aracılığı ile FT-IR spektrumları (Perkin Elmer Spektrum 100 FT-IR spectrometer) alınmıştır. Bunlara ek olarak bentonitin, HDTMA-bentonitin, sepiyolit, HDTMA-sepiyolit ve yüzey aktif maddenin (HDTMA-bromür) TGA'ları (Setaram) alınmıştır. Termal analiz deneylerinde bentonit, HDTMA-bentonit, sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit için 40-1000 °C; HDTMA-bromür için ise 40-550 °C sıcaklık aralığı ve 15 °C dk⁻¹ ısıtma hızı kullanılmıştır.

Naftalin ve fenantrenin Na-bentonit, HDTMA-bentonit, Na-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit adsorbanları üzerine adsorpsiyonunda, moleküllerin yüksüz oldukları noktayı bulmak için Malvern Zetasizer Nano Series (UK) cihazında zeta potansiyel ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler sırasında farklı derişimlerde HCl ve NaOH çözeltileri kullanılmıştır.

6.7. Deneylerde Kullanılan PAH'lar

Bu çalışmada model bileşik olarak naftalin ve fenantren seçilmiştir. Deneylerde Merck firmasından sağlanan saf naftalin ve Fluka'dan (%97, HPLC saflıkta) alınan fenantren kullanılmıştır. Naftalin ve fenantrenin molekül şekilleri ve özellikleri Çizelge 6.2'de verilmektedir.

Çizelge 6.2. Naftalin ve fenantrenin özellikleri

	Suda çözünürlük (mg L ⁻¹ , 25 °C)	Mol kütlesi (g mol ⁻¹)	Erime noktası (°C)	Kaynama noktası (°C)
 Naftalin(C ₁₀ H ₈)	31,7	128,17	80-82	218
 Fenantren(C ₁₄ H ₁₀)	1,3	178,23	100	340

6.8. Adsorpsiyon DeneYlerinin Yapılışı

6.8.1. Naftalin için yapılan adsorpsiyon deneyleri

Öncelikle uygun pH aralığını belirlemek amacıyla, 20 °C'da, pH=1–9 aralığında deneyler gerçekleştirilmiştir. Bunun için 100 mL'lik erlenmayere 10 mg dm⁻³ derişimindeki naftalin çözeltisinden 50 mL alınarak üzerine 0,05 g kil (Na-bentonit) eklenmiştir. İstenilen pH değerini elde etmek için farklı derişimlerdeki HCl veya NaOH çözeltilerinden uygun miktarlarda damlatılarak bir saat boyunca magnetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Deneyler aynı koşullarda HDTMA-bentonit, Na-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit için de tekrarlanmıştır. Daha sonra karışımın adi süzgeç kağıdından süzülmesiyle elde edilen süzüntüler uygun oranlarda seyreltilerek naftalin için daha önceden UV spektrofotometresinde (UV-2101PC) belirlenen maksimum dalga boyu olan 219,1 nm'de absorbans değerleri okunmuştur. Bu absorbans değerlerinden yola çıkılarak herbir kil için ayrı ayrı naftalin adsorpsiyonunun en fazla hangi pH'da olduğu belirlenmiştir. Bu değerler: Na-bentonit için pH= 4,00; HDTMA-bentonit için pH= 5,97; Na-sepiyolit için pH= 4,33; HDTMA-sepiyolit için ise pH= 5,91 olarak bulunmuştur.

Ayrıca naftalin için Na-bentonit kili ile optimum adsorban miktarını bulmak amacıyla 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,08 ve 0,1 g kil ayrı ayrı tartılarak, 50 ml 10 mg dm⁻³ naftalin çözeltisi ile 20 °C'da ve Na-bentonit için bulunan adsorpsiyonun en fazla olduğu pH=4'de bir saat süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Süzüntülerin absorbans değerlerinden en uygun adsorban miktarının 0,05 g olduğu bulunmuştur.

Kinetik çalışmalar için; 50 mL, 10 mg dm⁻³ naftalin çözeltisine 0,05 g Na-bentonit, HDTMA-bentonit, Na-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit killeri eklenerek sırasıyla optimum pH değerleri olan pH= 4,00; 5,97; 4,33 ve 5,91'de 10–210 dakika zaman aralığında bu çözeltiler ayrı ayrı manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Süzülen çözeltiler uygun oranlarda seyreltilerek UV spektrofotometresi ile absorbans değerleri ölçülmüştür.

6.8.2. Fenantren için yapılan adsorpsiyon deneyleri

Naftalin deneylerinde olduğu gibi pH aralığını belirlemek amacıyla, 20 °C'da, pH=1–9 aralığında deneyler gerçekleştirilmiştir. Bunun için erlenmayere 2 mg dm⁻³ derişimindeki fenantren çözeltilisinden 50 mL alınarak üzerine 0,0075 g Na-bentonit kili eklenmiştir. İstenilen pH değerini elde etmek için farklı derişimlerdeki HCl veya NaOH çözeltilerinden uygun miktarlarda damlatılarak bir saat boyunca magnetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. HDTMA-bentonit, Na-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit için de deneyler aynı koşullarda tekrarlanmıştır. Daha sonra karışımın adi süzgeç kağıdından süzülmesiyle elde edilen süzüntüler uygun oranlarda seyreltilerek fenantren için daha önceden belirlenen maksimum dalga boyu olan 251 nm'de UV spektrofotometresinde absorbans değerleri okunmuştur. Daha sonra bu absorbans değerlerinden yola çıkarak her bir kil için ayrı ayrı fenantren adsorpsiyonunun en fazla hangi pH'da olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyonun en yüksek olduğu değerler: Na-bentonit için pH=2,68'de; HDTMA-bentonit için pH=4,50'de; Na-sepiyolit için pH=4,75'de; HDTMA-sepiyolit için ise pH=5,09'da bulunmuştur.

Fenantrenin sudaki çözünürlüğünün düşük olması sebebiyle düşük derişimdeki (2 mg dm⁻³) fenantren çözeltilisi ile çalışılmasına bağlı olarak bu deneyler için optimum adsorban taraması yapılmamıştır. Fenantrenin adsorpsiyon deneyleri için 0,0075 g kil kullanılmıştır.

Kinetik çalışmalar için; 50 mL, 2 mg dm⁻³ fenantren çözeltilisine 0,0075 g Na-bentonit, HDTMA-bentonit, Na-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit kileri eklenerek sırasıyla optimum pH değerleri olan pH=2,68; 4,50; 4,75 ve 5,09'da 10–210 dk zaman aralığında bu çözeltiler ayrı ayrı manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Süzülen çözeltilerin UV spektrofotometresi ile absorbans değerleri ölçülmüştür.

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1. Adsorbanların Karakterizasyonu

Deneylerde kullanılan bentonitin ve sepiyolit metal oksit bileşimlerinin belirlenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) bağlantılı dispersive X-ışınları spektrometresi kullanılmış ve sonuçlar Çizelge 7.1’de verilmektedir.

Çizelge 7.1. Bentonit ve sepiyolit metal oksit bileşimi

Bileşen	%Bileşim	
	Bentonit	Sepiyolit
SiO ₂	70,75	51,17
Al ₂ O ₃	16,18	1,04
K ₂ O	2,12	0,80
CaO	1,62	7,52
MgO	1,25	25,50
Fe ₂ O ₃	0,70	0,40
TiO ₂	0,18	0,05
Na ₂ O	0,11	0,54
Ateş kaybı	6,63	12,98

Çizelge 7.1’de verilen bentonitin metal oksit bileşimi incelendiğinde kildeki ana bileşenin silika (SiO₂) ve alümina (Al₂O₃) olduğu ve Na₂O, K₂O, Fe₂O₃, CaO, MgO ve TiO₂’in de safsızlık olarak bulunduğu anlaşılmaktadır. XRD (X-Ray Diffraction) sonuçlarına göre yapıda serbest halde kuartzın bulunduğu görülmüştür. Bu verilere göre adsorpsiyon için önemli olan başlıca türlerin SiO₂ veya Al₂O₃ olduğu söylenebilir.

Benzer şekilde sepiyolit metal oksit bileşimi incelendiğinde sepiyolitteki ana bileşenin, bentonitten farklı olarak silika (SiO₂) ve MgO’dan oluştuğu ve dolayısıyla buradan adsorpsiyon için önemli olan türlerin SiO₂ veya MgO olduğu

sonucuna varılabilir. Ayrıca kil yapısında Al_2O_3 , K_2O , Fe_2O_3 , TiO_2 ve Na_2O de safsızlık olarak bulunmuştur.

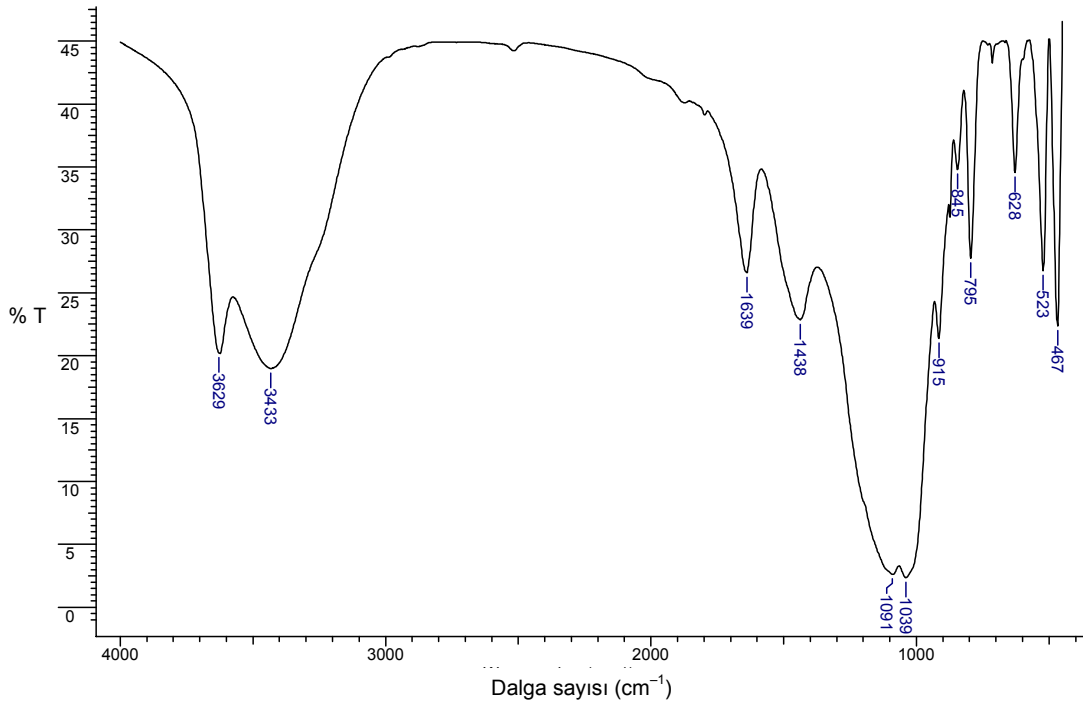
Deneylerde kullanılan killerin sodyumlu ve organo-kil formlarının kimyasal bileşimleri ise elementel analiz cihazı ile bulunmuş ve sonuçlar Çizelge 7.2’de özetlenmektedir.

Elementel analiz sonuçlarına göre (Çizelge 7.2) HDTMA-bentonit için C/N oranı 15,32; teorik değer ise 16,29 ve HDTMA molekülünün bentonitin tabakaları arasına giren miktarı ise %28,48’dir. HDTMA-sepiyolit için ise C/N oranı elementel analiz cihazından 13,89 olarak bulunmuş, hesaplanan teorik değer ise 16,29’dur. HDTMA molekülünün sepiyolit tabakaları arasına giren miktarı %10,47’dir. Bu sonuçlara göre hem HDTMA-bentonit hem de HDTMA-sepiyolit için de elementel analiz cihazından bulunan deneysel değerler ile hesaplanan teorik değerler uyum içindedir. Kil moleküllerinin tabakaları arasına giren yüzey aktif madde yüzdesi ise HDTMA-bentonitte, HDTMA-sepiyolite göre yaklaşık 2,5 kat daha fazladır. Bunun da doğrudan adsorpsiyon deney sonuçlarını etkileyeceği ve dolayısıyla HDTMA-bentonit ile bulunan sonuçların daha yüksek bulunmasına yol açacağı tahmin edilebilir.

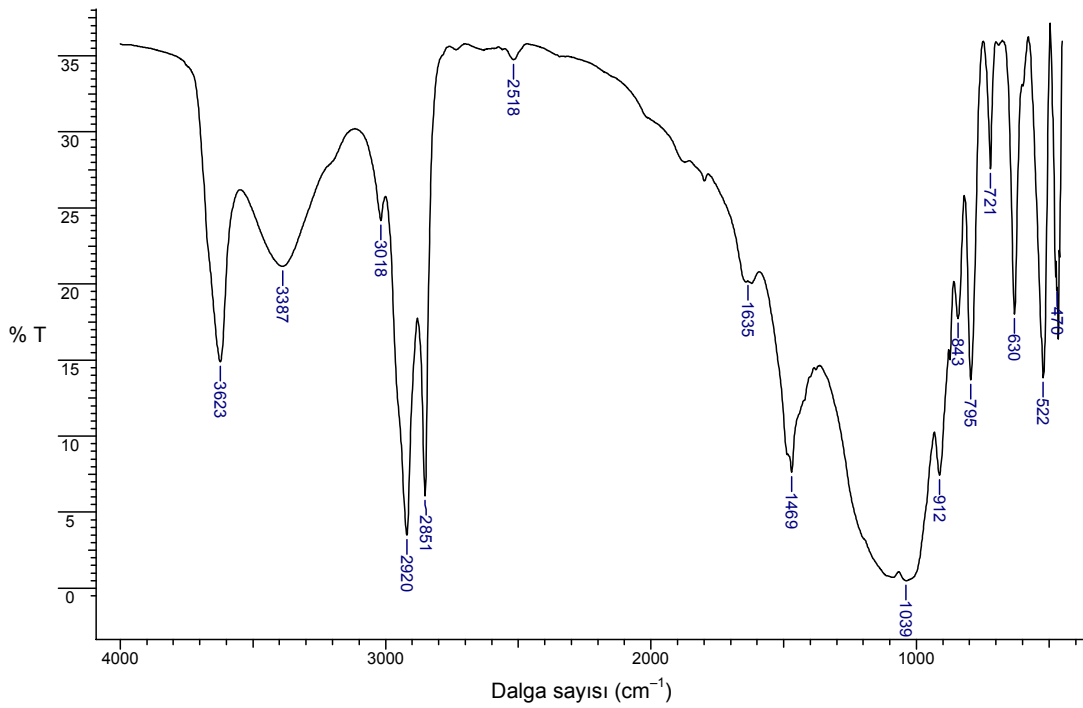
Çizelge 7.2. Na-bentonit, HDTMA-bentonit, Na-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit elementel analiz sonuçları

Kil	%N	%C	%H
Na-bentonit	0,004	1,251	1,056
HDTMA-bentonit	1,544	24,85	4,394
Na-sepiyolit	0,011	7,556	0,651
HDTMA-sepiyolit	0,645	16,36	1,683

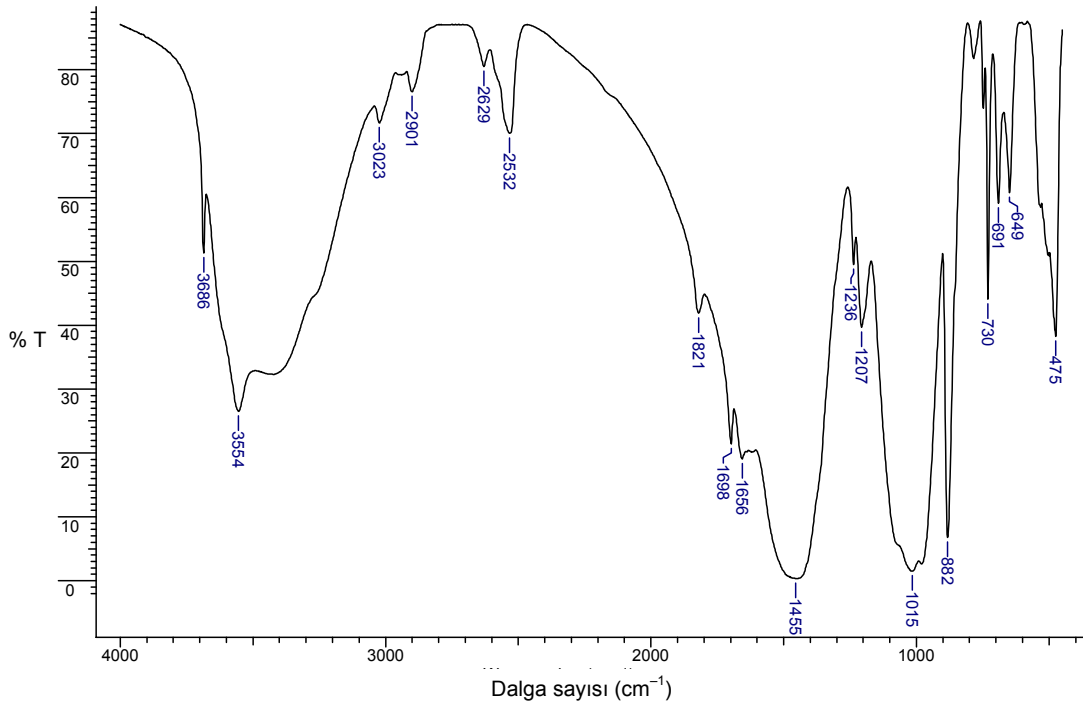
Na-bentonit ve hegzadesiltrimetilamonyum (HDTMA) bromür ile modifiye edilmiş Na-bentonitin FTIR spektrumları Şekil 7.1 ve Şekil 7.2’de; Na-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit FTIR spektrumları ise Şekil 7.3 ve Şekil 7.4’de gösterilmektedir.



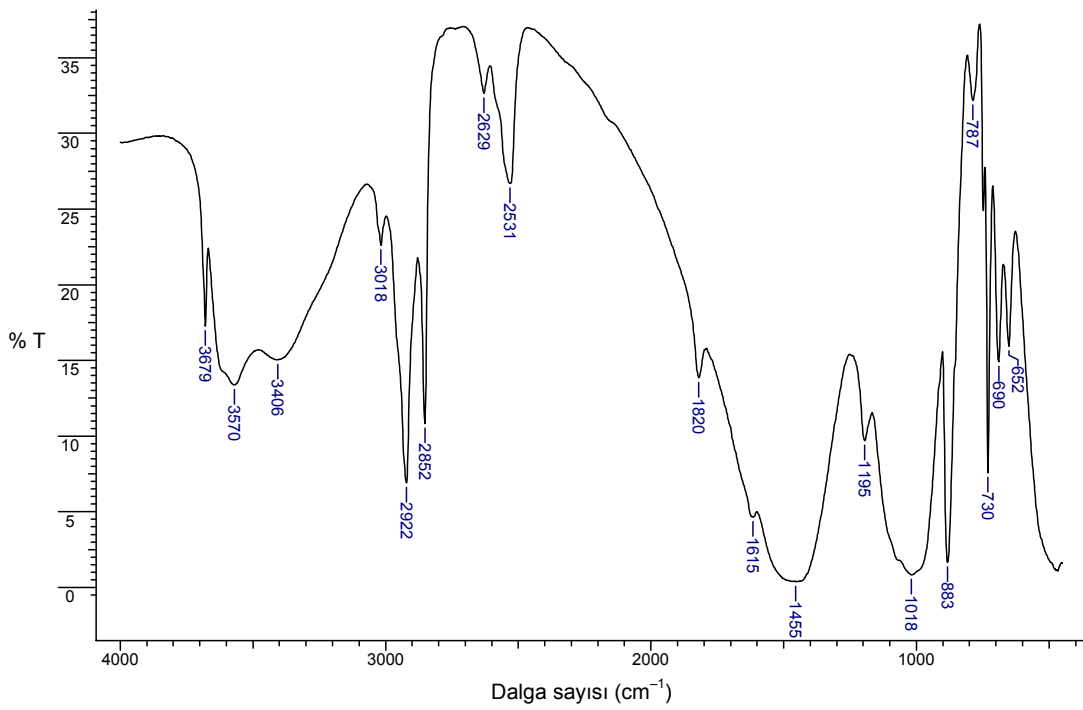
Şekil 7.1. Na-bentonitin FTIR spektrumu



Şekil 7.2. HDTMA-bentonitin FTIR spektrumu



Şekil 7.3. Na-sepiyolit'in FTIR spektrumu



Şekil 7.4. HDTMA-sepiyolit'in FTIR spektrumu

Na-bentonitin modifiye edilmeden önceki FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 7.1), 3623-3629 cm^{-1} aralığında Si-O yüzeyine zayıf olarak hidrojen bağı ile bağlı su moleküllerinin gerilim titreşim bantı gözlenmiştir. Aynı bant ile HDTMA-bentonitte de karşılaşılmıştır (Şekil 7.2). Na-bentonitte 3433 cm^{-1} 'de ve HDTMA-bentonitte ise 3387 cm^{-1} 'de adsorplanan su moleküllerinin yayvan bantları gözlenmiştir. Modifikasyon ile bu bandın şiddetinin azalması, modifikasyonun gerçekleştiğinin bir göstergesidir.

Modifiye edilmiş bentonitte 2851 ve 2920 cm^{-1} 'de gözlenen bir çift şiddetli bant, CH_3 ve CH_2 gruplarının simetrik ve asimetrik gerilim titreşimleri ile ilgili olup, bunlara ait bükülme bantları da 1380 ve 1469 cm^{-1} 'de gözlenmiş olup, bu durum kilin silika tabakaları arasına yüzey aktif maddenin yerleştiğinin kanıtıdır. Bunu destekleyen diğer bir bant ise, 721 cm^{-1} 'de gözlenen zayıf rocking bandıdır. Bu bant, düz zincir karbon atomu sayısı 7'den fazla olduğunda gözlenebilmektedir. Hidrokarbon gruplarına ait bu bantların hiçbirisiyle modifiye edilmemiş Na-bentonitte karşılaşılmamıştır. 1639 cm^{-1} 'de Na-bentonitte (Şekil 7.1) ve 1635 cm^{-1} 'de ise HDTMA-bentonitte (Şekil 7.2) gözlenen bantlar suyun hidroksitinin deformasyon bandı olup, yine bu bandın şiddeti de modifikasyondan sonra yok denecek kadar azalmıştır. Na-bentonitte ve HDTMA-bentonitte 1039 cm^{-1} 'de gözlenen oldukça büyük pikler, tetrahedral tabakadaki Si-O-Si gruplarının Si-O gerilim titreşimiyle ilgilidir. Her iki örnekte de 522-523 cm^{-1} ile 467-470 cm^{-1} 'de gözlenen bantlar sırasıyla oktahedral Si-O-Al ve Si-O-Si bükülme titreşimlerinin varlığını göstermektedir.

Na-sepiyolitinin modifiye edilmeden önceki FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 7.3), 3686 cm^{-1} 'de Si-O yüzeyine zayıf olarak hidrojen bağı ile bağlı su moleküllerinin gerilim titreşim bandı gözlenmiştir. Aynı bant (3679 cm^{-1} 'de) ile HDTMA-sepiyolitte de karşılaşılmıştır (Şekil 7.4). Na-sepiyolitte 3570-3400 cm^{-1} dolaylarında adsorplanan su moleküllerinin yayvan bantları gözlenmiştir. Modifikasyon ile bu bandın şiddetinin azalması, modifikasyonun gerçekleştiğinin bir göstergesidir.

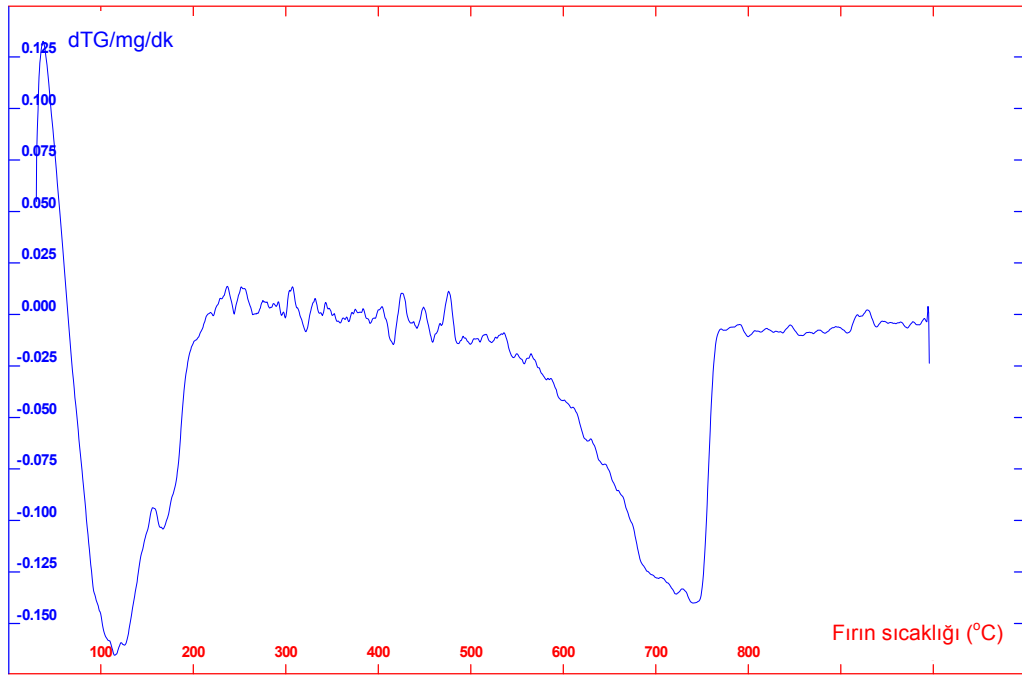
Modifiye edilmiş sepiyolitte 2852 ve 2922 cm^{-1} 'de gözlenen bir çift şiddetli bant, CH_3 ve CH_2 gruplarının simetrik ve asimetrik gerilim titreşimleri ile ilgili olup, bunlara ait bükülme bandı ise 1380 ve 1455 cm^{-1} 'de gözlenmiş olup, bu

durum kilin silika tabakaları arasına yüzey aktif maddenin (HDTMA bromürün) yerleştiğinin kanıtıdır. Hidrokarbon gruplarına ait bu bantların hiçbirisiyle modifiye edilmemiş Na-sepiyolitte karşılaşılmamıştır. 1656 cm^{-1} 'de Na-sepiyolitte (Şekil 7.3) ve 1615 cm^{-1} 'de ise HDTMA-sepiyolitte (Şekil 7.4) gözlenen bantlar suyun hidroksitinin deformasyon bantı olup, yine bu bantın şiddeti de modifikasyondan sonra azalmıştır. Na-sepiyolitte ve HDTMA-sepiyolitte yaklaşık 1020 cm^{-1} 'de gözlenen oldukça büyük pikler, tetrahedral tabakadaki Si–O–Si gruplarının Si–O gerilim titreşimiyle ilgilidir.

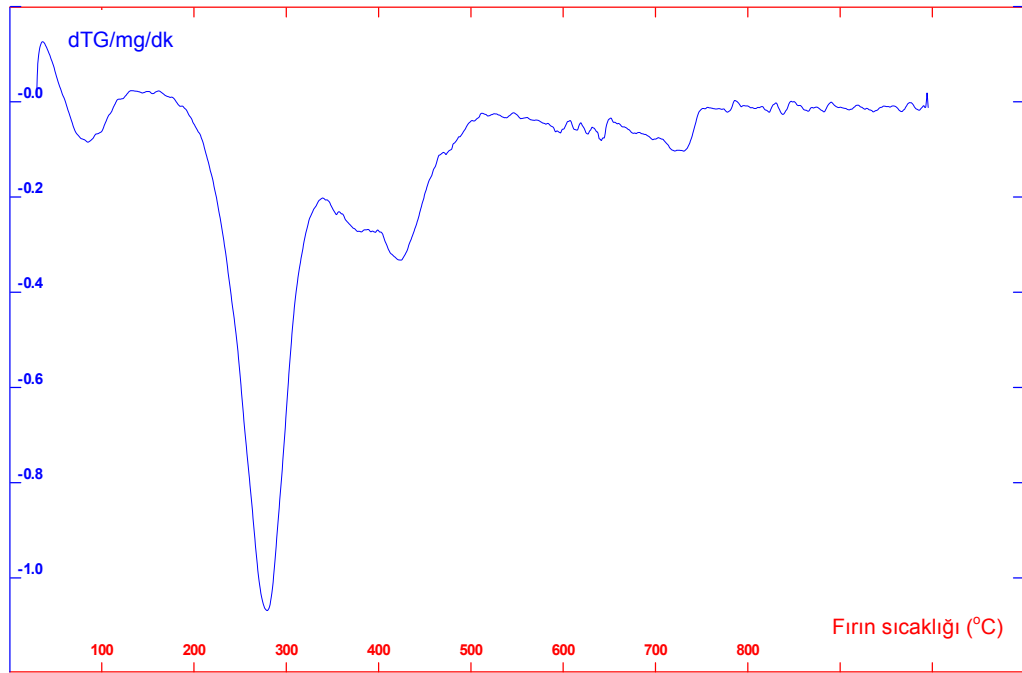
Na-bentonit, HDTMA-bentonit, Na-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit için ayrı ayrı elde edilen FTIR sonuçları, aynı zamanda elementel analiz sonuçları ile de uyum halindedir.

Organokillerin termal analizi, termal reaksiyonlar, organokillerin termal özellikleri, kararlılıkları ve organo-kile adsorbe olan suyun özelliği ve miktarının bulunması ve organokildeki organik türler ile kil arasındaki bağlanma hakkında bilgi verir. Na-bentonit, HDTMA-bentonit, Na-sepiyolit, HDTMA-sepiyolit ve HDTMA-bromür için termal analiz eğrileri Şekil 7.5, 7.6, 7.7, 7.8 ve 7.9'da gösterilmektedir. Bentonit için Şekil 7.5 ve HDTMA-bentonit için ise Şekil 7.6, $40\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında incelendiğinde Şekil 7.6'daki diferansiyel termogravimetrik (DTG) piklerinin şiddetinin, Şekil 7.5'deki bentonitin piklerinden daha az şiddetli olduğu bulunmuştur. Aynı şekilde sepiyolit için Şekil 7.7 ve HDTMA-sepiyolit için de Şekil 7.8 kıyaslandığında yine organik molekül (HDTMA) modifiye sepiyolit pik şiddetinin, modifiye olmayan sepiyolite göre daha az olduğu kolayca görülebilir. Yüzey aktif maddenin kil tabakaları arasına girmesiyle yapıdan bir miktar suyun uzaklaşması, dolayısıyla $40\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında bu durum pik şiddetlerinin azalması şeklinde yansımıştır.

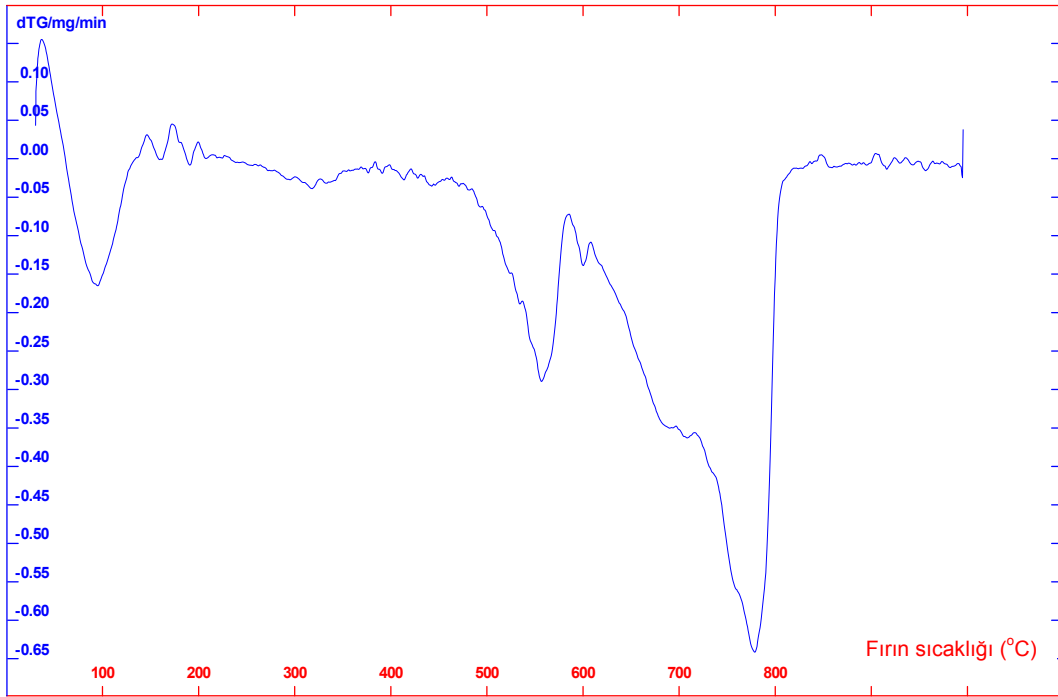
Şekil 7.9 incelendiğinde ise, $275\text{ }^\circ\text{C}$ dolaylarında yüzey aktif madde ile ilgili şiddetli pik gözlenmiştir. Yüzey aktif madde ile modifiye edilen killer olan HDTMA-bentonit (Şekil 7.6) ve HDTMA-sepiyolitte (Şekil 7.8), modifiye olmayan killerde (bentonit ve sepiyolit) gözlenmeyen $275\text{ }^\circ\text{C}$ dolaylarında yüzey aktif madde ile ilgili olan karakteristik bir pik gözlenmiştir. Bu pik, yüzey aktif maddenin kil tabakalarının arasına girdiğinin bir diğer kanıtıdır. Aynı zamanda bu sonuç, FTIR spektrumları ile de uyumludur.



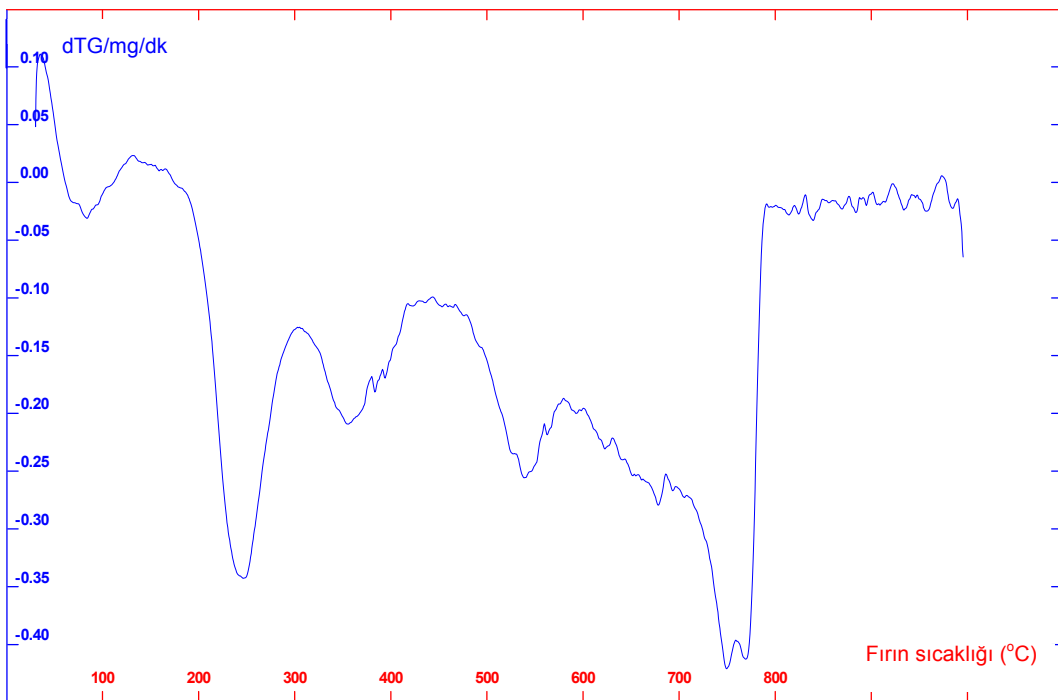
Şekil 7.5. Bentonit için DTG eğrisi



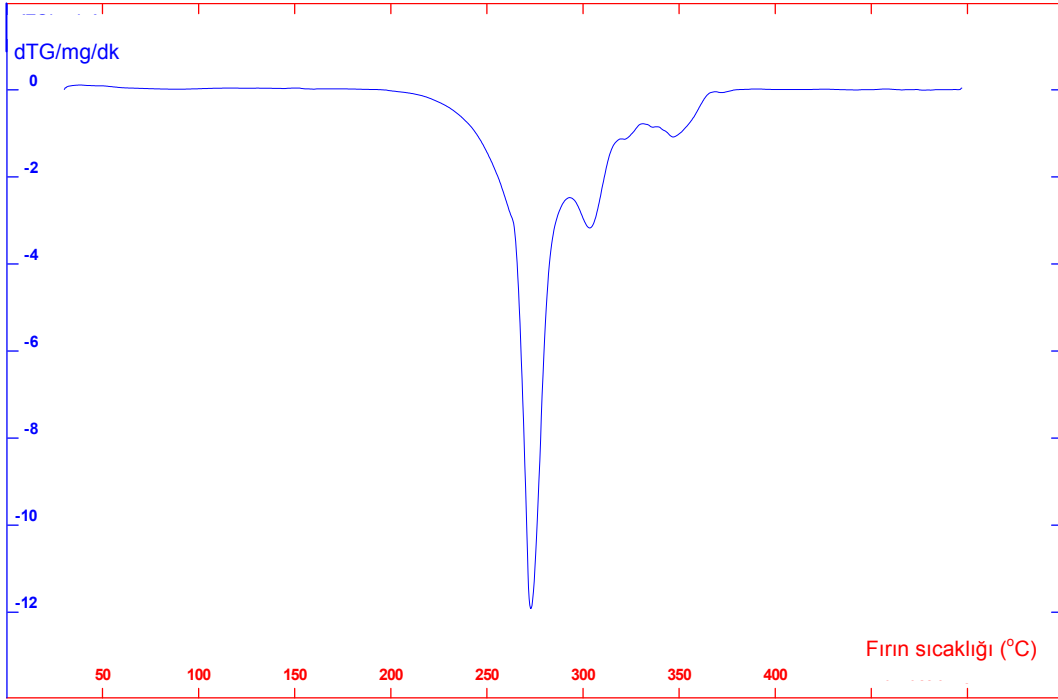
Şekil 7.6. HDTMA-bentonit için DTG eğrisi



Şekil 7.7. Sepiyolit için DTG eğrisi

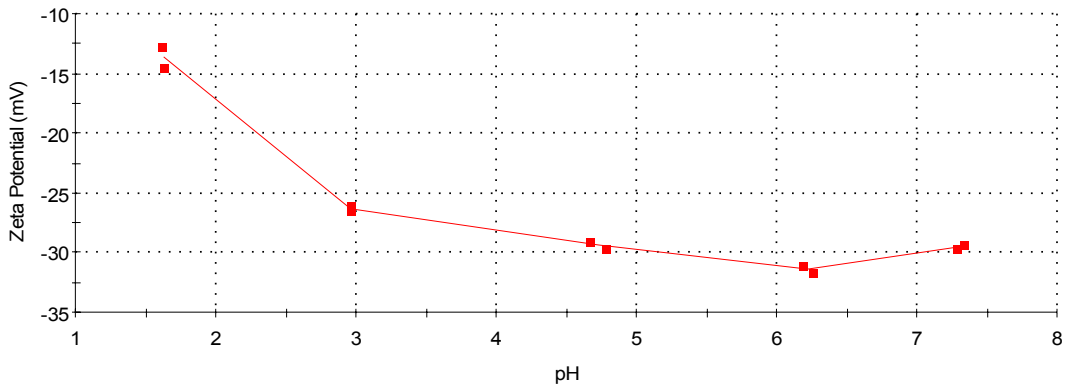


Şekil 7.8. HDTMA-sepiyolit için DTG eğrisi

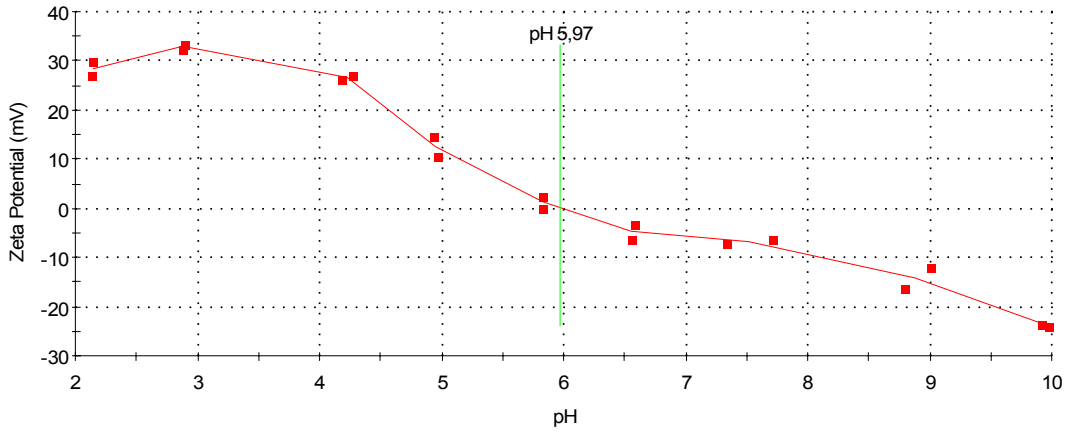


Şekil 7.9. HDTMA-Br için DTG eğrisi

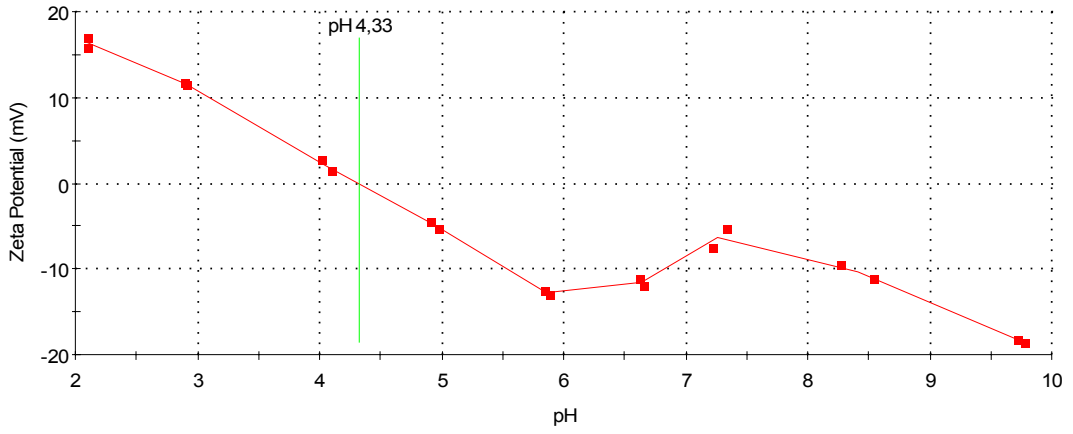
Naftalinin; Na-bentonit, HDTMA-bentonit, Na-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit üzerine adsorpsiyonuna ait zeta potansiyeli ölçüm grafikleri Şekil 7.10–7.13’de gösterilmektedir. Aynı şekilde fenantrenin; Na-bentonit, HDTMA-bentonit, Na-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit üzerine adsorpsiyonuna ait zeta potansiyeli ölçüm grafikleri ise Şekil 7.14–7.17’de sunulmaktadır.



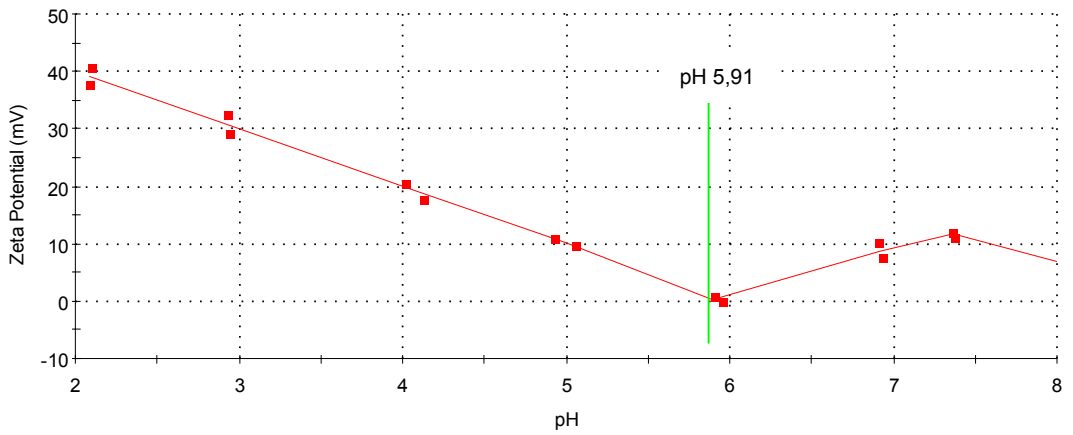
Şekil 7.10. Na-bentonit üzerine naftalin adsorpsiyonunda zeta potansiyelinin pH ile değişimi



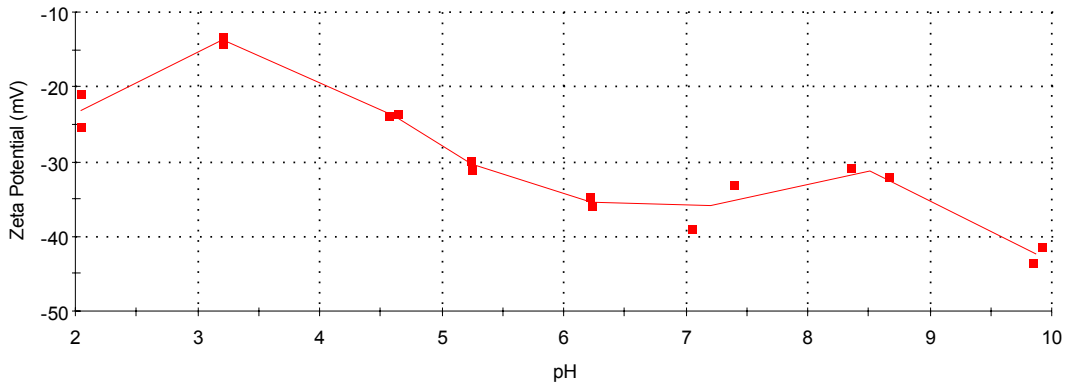
Şekil 7.11. HDTMA-bentonit üzerine naftalin adsorpsiyonunda zeta potansiyelinin pH ile değişimi



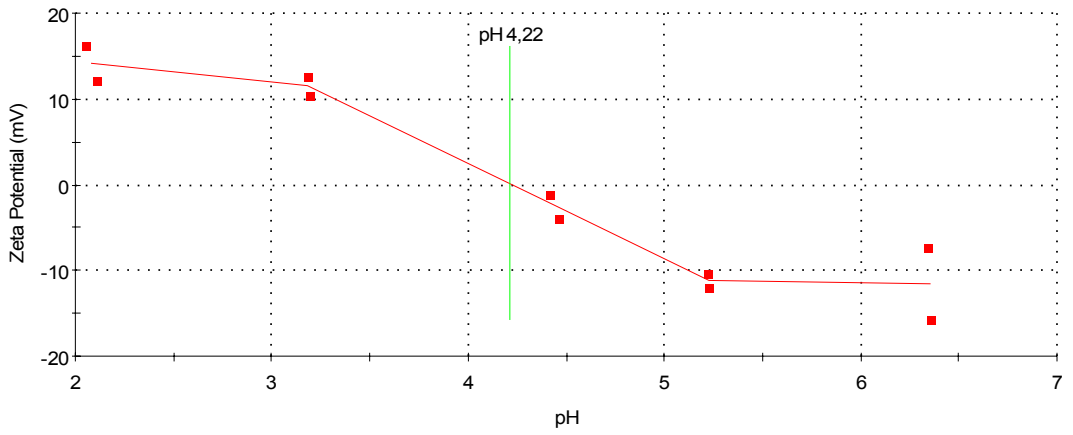
Şekil 7.12. Na-sepiyolit üzerine naftalin adsorpsiyonunda zeta potansiyelinin pH ile değişimi



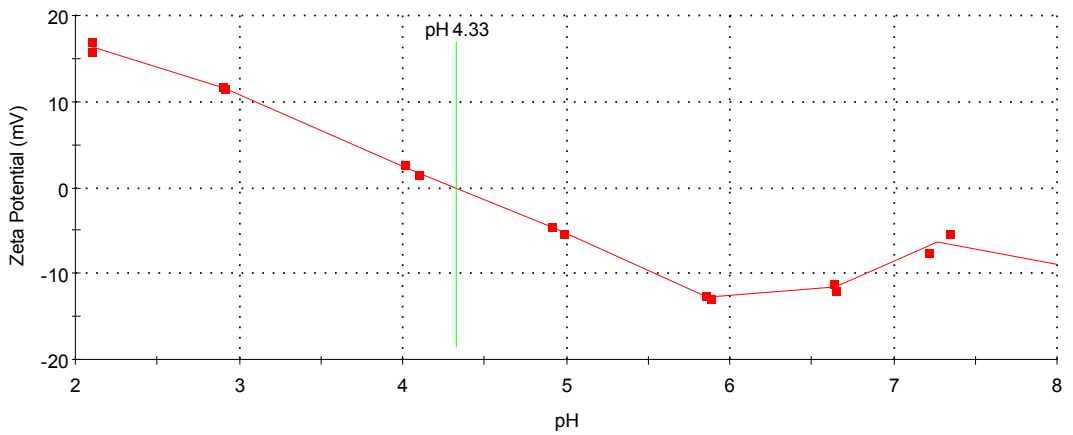
Şekil 7.13. HDTMA-sepiyolit üzerine naftalin adsorpsiyonunda zeta potansiyelinin pH ile değişimi



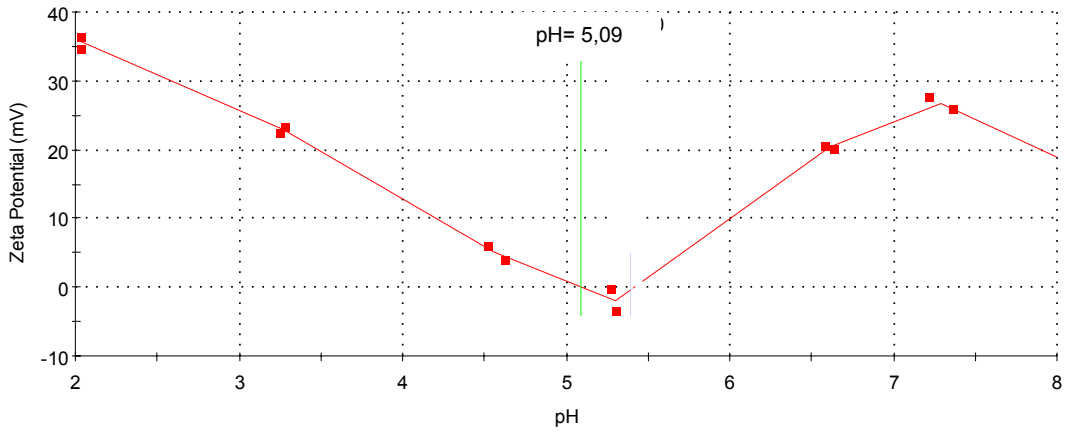
Şekil 7.14. Na-bentonit üzerine fenantren adsorpsiyonunda zeta potansiyelinin pH ile değişimi



Şekil 7.15. HDTMA-bentonit üzerine fenantren adsorpsiyonunda zeta potansiyelinin pH ile değişimi



Şekil 7.16. Na-sepiyolit üzerine fenantren adsorpsiyonunda zeta potansiyelinin pH ile değişimi

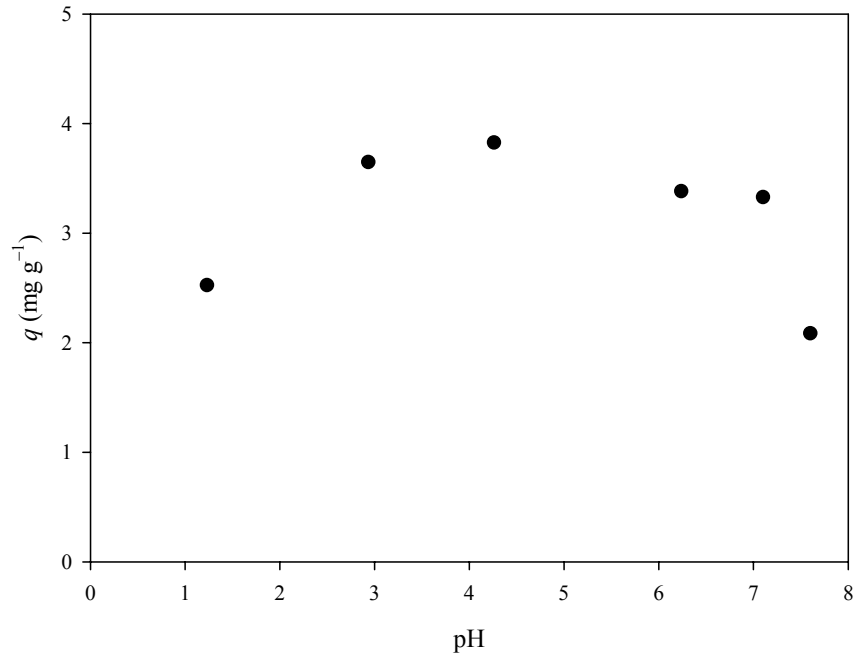


Şekil 7.17. HDTMA-sepiyolit üzerine fenantren adsorpsiyonunda zeta potansiyelinin pH ile değişimi

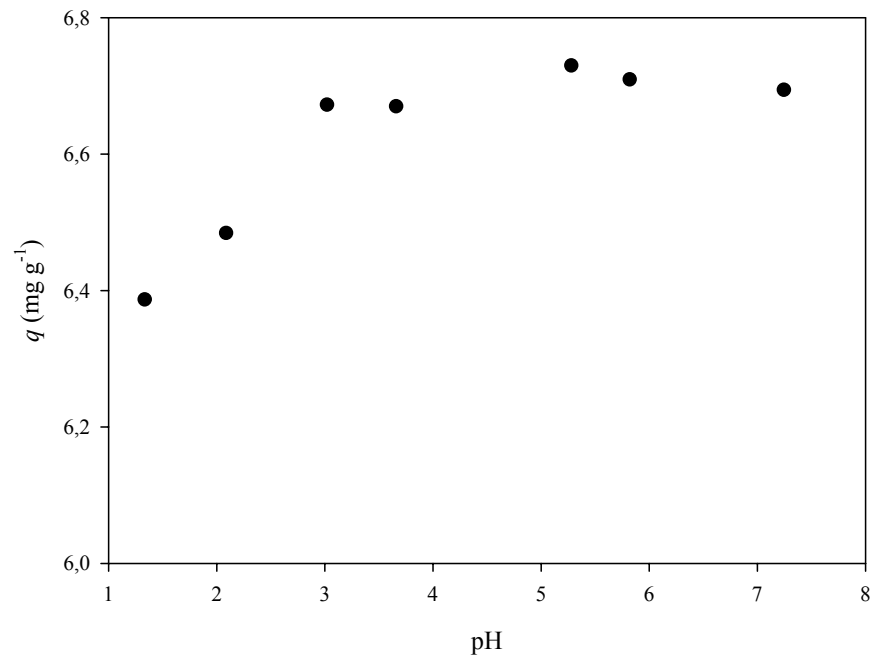
Bu grafiklerden de kolayca görülebileceği gibi naftalin ve fenantrenin Na-bentonit üzerine adsorpsiyonunda diğerlerinden farklı olarak tüm zeta potansiyel değerleri negatiftir (Şekil 7.10 ve Şekil 7.14). Bunun nedeni olarak da bentonit kilinin yüzeyinin negatif yüklü olması düşünülmüştür. HDTMA-bentonit, Na-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit üzerine naftalin adsorpsiyonunda elde edilen, moleküllerin yüksüz olduğu noktadaki pH değerleri ise sırasıyla 5,97; 4,33 ve 5,91'dir (Şekil 7.11–7.13). Fenantren için elde edilen değerler HDTMA-bentonit için 4,22; Na-sepiyolit için 4,32 ve HDTMA-sepiyolit için de 5,09 olarak bulunmuştur (7.15–7.17).

7.2. Adsorpsiyonun pH ile Değişimi

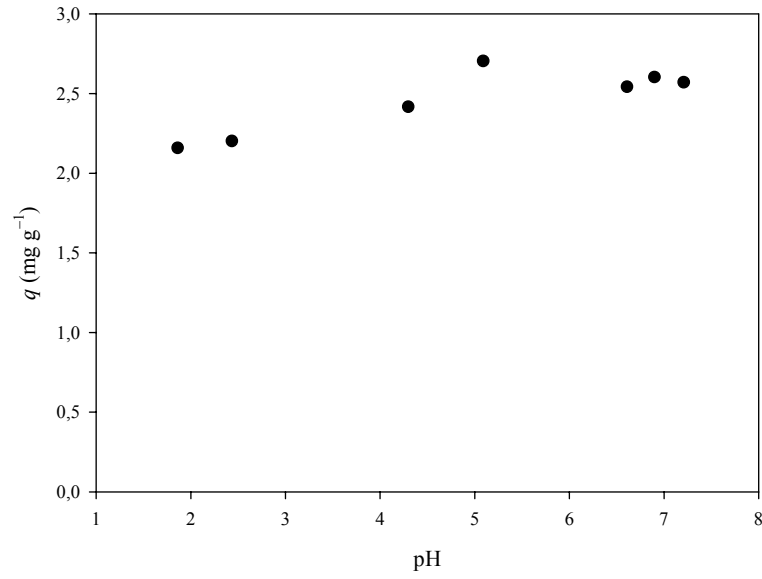
10 mg dm⁻³ sabit derişimdeki naftalin çözeltilisinin, 20 °C sıcaklıkta, 1-9 pH aralığında, 60 dk karıştırma süresi sonundaki Na-bentonit, HDTMA-bentonit, Na-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit üzerine adsorpsiyon miktarının pH ile değişimi sırasıyla Şekil 7.18–7.21'de gösterilmektedir.



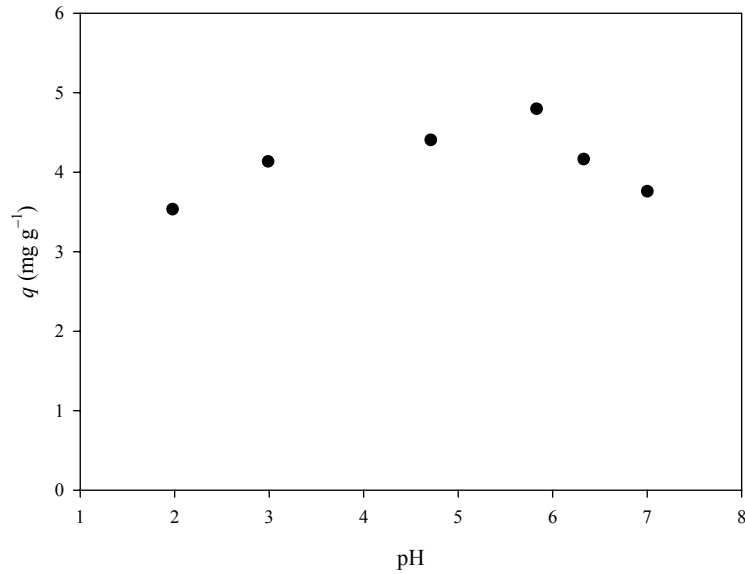
Şekil 7.18. Na-bentonit üzerine naftalin adsorpsiyonunun pH ile değişimi



Şekil 7.19. HDTMA-bentonit üzerine naftalin adsorpsiyonunun pH ile değişimi



Şekil 7.20. Na-sepiyolit üzerine naftalin adsorpsiyonunun pH ile değişimi

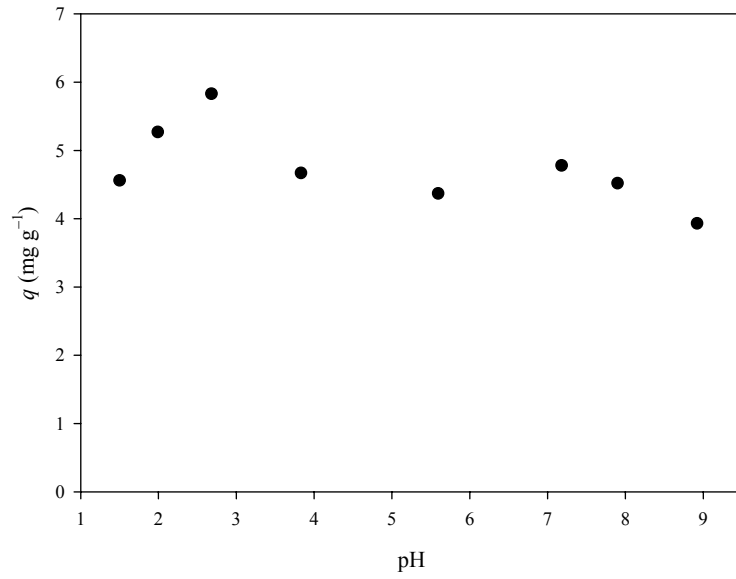


Şekil 7.21. HDTMA-sepiyolit üzerine naftalin adsorpsiyonunun pH ile değişimi

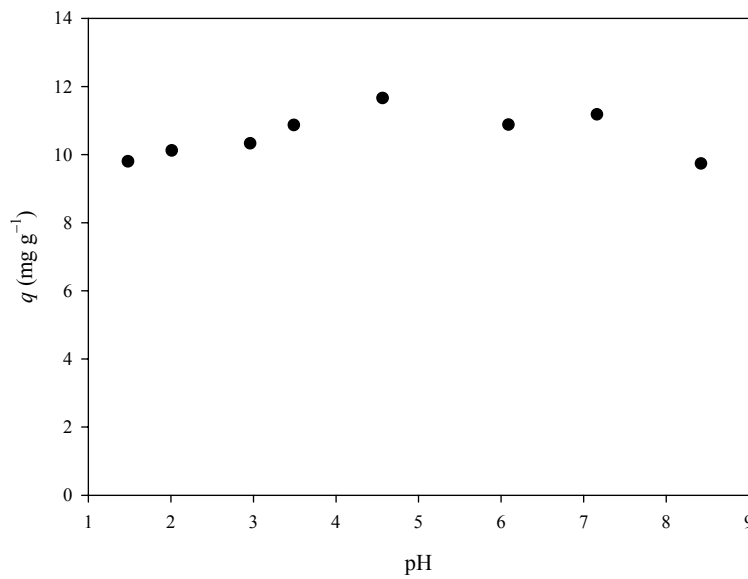
Şekil 7.18–7.21 incelendiğinde, naftalinin; Na-bentonit, HDTMA-bentonit, Na-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit üzerine adsorpsiyonunun optimum pH değerleri sırasıyla pH 4,00; 5,97; 4,33 ve 5,91’de olduğu açıkça görülmektedir. Modifiye edilmeyen bentonitin pH’sı 4 civarından, modifikasyonla 5,97’ye artmış ve sepiyolit örneğinde de aynı şekilde pH=4,33 değerinden modifikasyonla 5,91

değerine artmıştır. Böylece modifikasyonla nötr bölgeye (pH=7'ye) yaklaşılmasının adsorpsiyon açısından avantaj sağlayacağı düşünülmüştür.

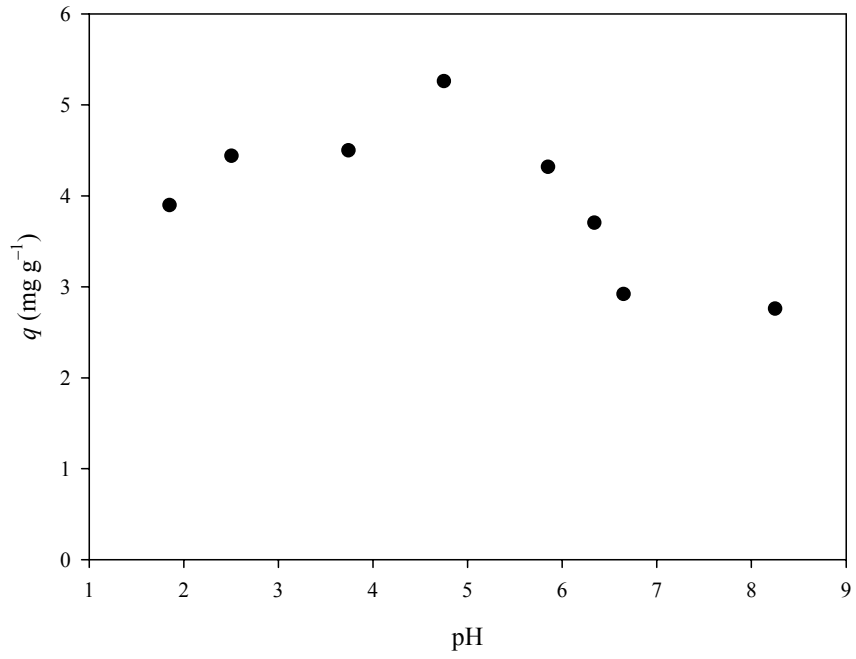
2 mg dm⁻³ sabit derişimdeki fenantren çözeltisinin, 20 °C sıcaklıkta, 1–9 pH aralığında, 60 dk karıştırma süresi sonundaki Na-bentonit, HDTMA-bentonit, Na-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit üzerine adsorpsiyon miktarlarının pH ile değişimi sırasıyla Şekil 7.22–7.25’de gösterilmektedir.



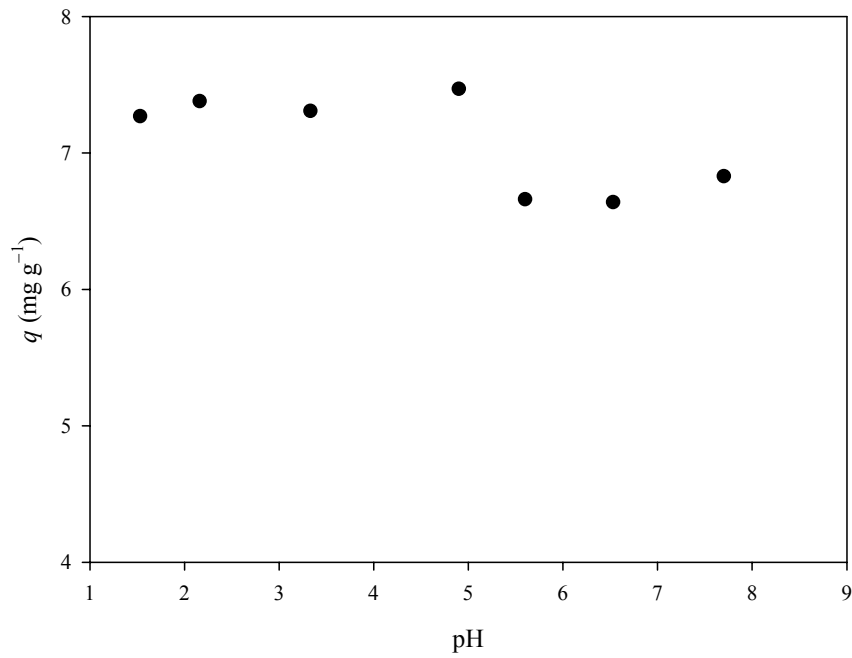
Şekil 7.22. Na-bentonit üzerine fenantren adsorpsiyonunun pH ile değişimi



Şekil 7.23. HDTMA-bentonit üzerine fenantren adsorpsiyonunun pH ile değişimi



Şekil 7.24. Na-sepiyolit üzerine fenantren adsorpsiyonunun pH ile değişimi

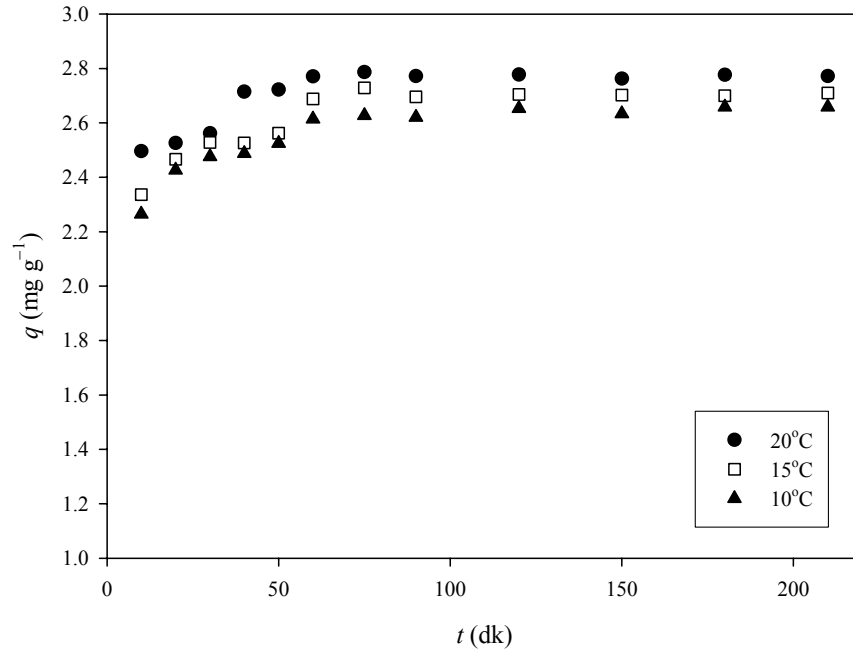


Şekil 7.25. HDTMA-sepiyolit üzerine fenantren adsorpsiyonunun pH ile değişimi

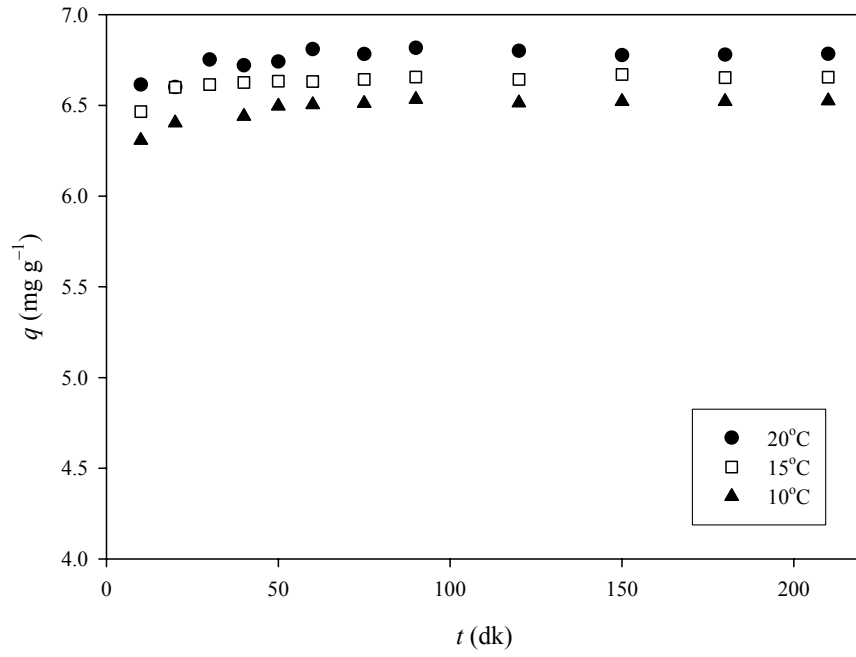
Şekil 7.22–7.25 incelendiğinde, fenantrenin Na-bentonit, HDTMA-bentonit, Na-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit üzerine adsorpsiyonunun en yüksek olduğu değerler; Na-bentonit için pH=2,68’de; HDTMA-bentonit için pH=4,50’de; Na-sepiyolit için pH=4,75’de ve HDTMA-sepiyolit için ise pH=5,09’da bulunmuştur. Modifiye edilmeyen bentonitin pH’sı 2,68 civarından, modifikasyonla 4,50’ye artmış ve sepiyolit örneğinde de aynı şekilde pH=4,75 değerinden modifikasyonla 5,09 değerine artmıştır. Naftalin için daha önceden yapılmış olan yorum burada da geçerlidir, yani modifikasyonla nötr bölgeye yaklaşılması adsorpsiyon verimi açısından avantaj sağlayacaktır.

7.3. Kinetik Çalışmalar

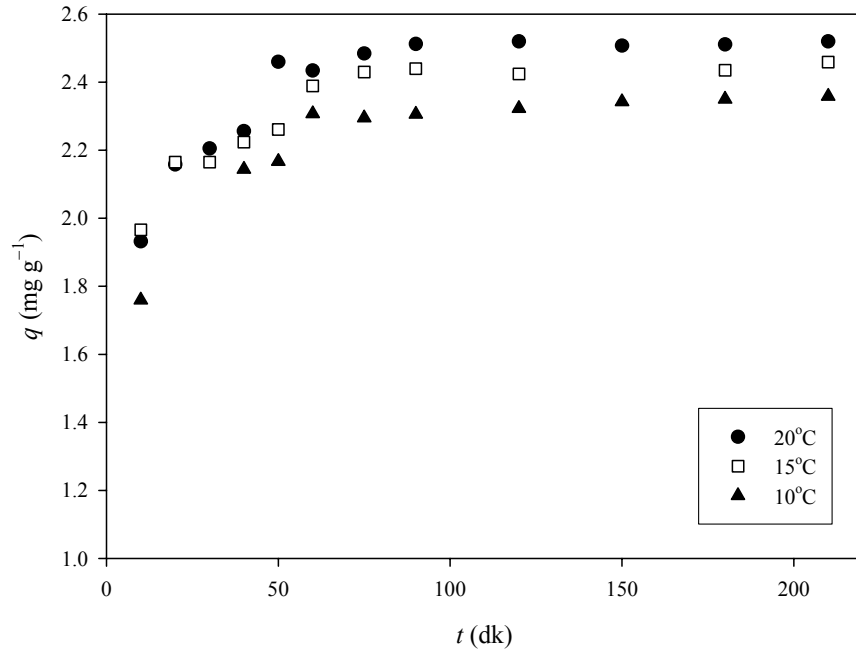
Na-bentonit, HDTMA-bentonit, Na-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit üzerine 10 mg dm^{-3} derişimindeki naftalinin farklı sıcaklık ve zaman aralıklarındaki adsorplanan miktarlarının zamana bağlı değişimleri Şekil 7.26–7.29’da gösterilmektedir.



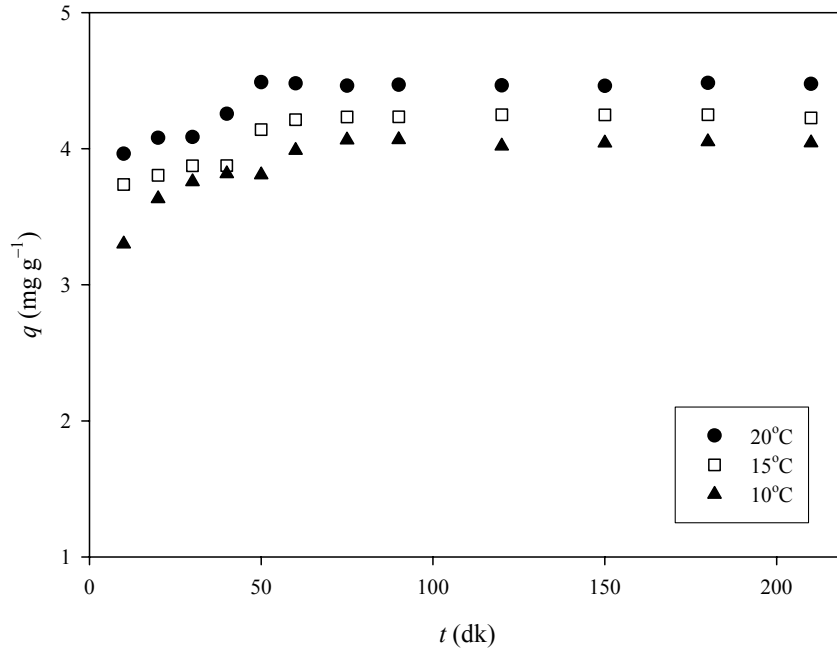
Şekil 7.26 Naftalinin farklı sıcaklıklarda Na-bentonit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi



Şekil 7.27. Naftalinin farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi



Şekil 7.28. Naftalinin farklı sıcaklıklarda Na-sepiyolit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi



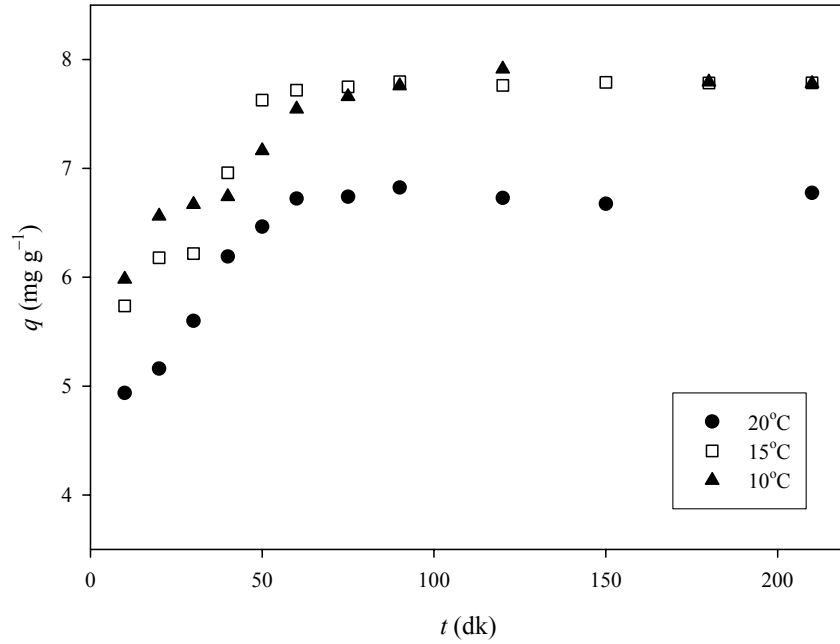
Şekil 7.29. Naftalinin farklı sıcaklıklarda HDTMA-sepiyolit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi

Şekil 7.26–29 incelendiğinde, Na-bentonitin naftalin adsorpsiyon miktarının, HDTMA-bentonite göre; aynı şekilde Na-sepiyolit naftalin adsorpsiyon miktarının da HDTMA-sepiyolit göre daha düşük olduğu kolayca görülmektedir. HDTMA-bentonit ve HDTMA-sepiyolit; Na-bentonit ve Na-sepiyolite göre adsorpsiyon miktarlarının fazla olmasının nedeni, modifikasyonla killerin hidrofilik karakterden hidrofobik karaktere dönüşmesindedir. Bu dönüşümün hidrofobik karakterdeki naftalinin adsorpsiyon miktarının artışına yol açtığı düşünülmüştür.

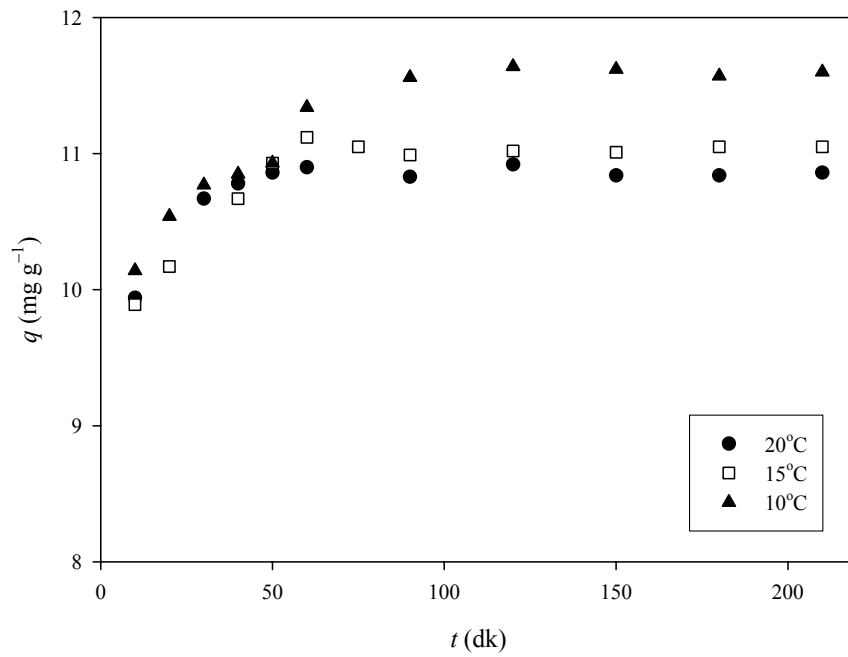
Bütün sıcaklıklar (10, 15 ve 20 °C) için adsorpsiyonunun ortalama 60 dk içerisinde dengeye ulaştığı görülmektedir (Şekil 7.26–7.29). Na-bentonit, HDTMA-bentonit, Na-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit üzerine naftalin adsorpsiyonunun genel olarak sıcaklığın artmasıyla arttığı Şekil 7.26–7.29'dan anlaşılmaktadır.

Na-bentonit, HDTMA-bentonit, Na-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit üzerine 2 mg dm^{-3} derişimindeki fenantrenin farklı sıcaklık ve zaman aralıklarındaki

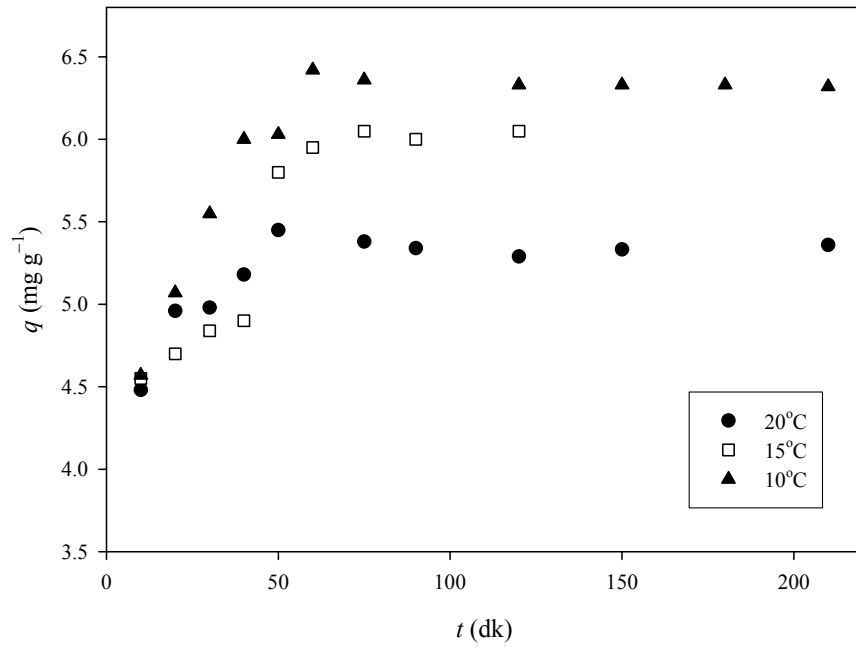
adsorplanan miktarlarının zamana bağlı değişimleri ise Şekil 7.30–7.33’de gösterilmektedir.



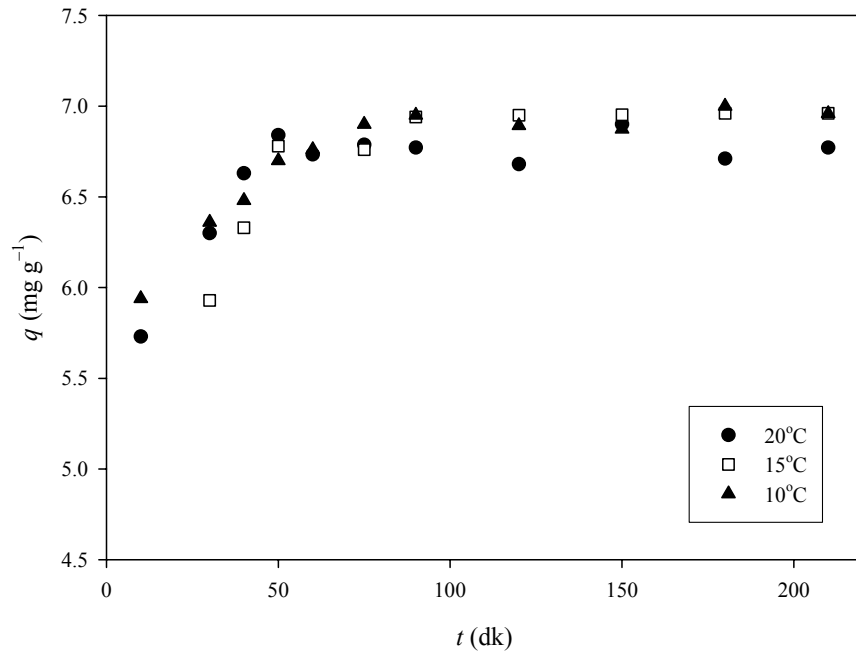
Şekil 7.30. Fenantrenin farklı sıcaklıklarda Na-bentonit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi



Şekil 7.31. Fenantrenin farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi



Şekil 7.32. Fenantrenin farklı sıcaklıklarda Na-sepiyolit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi



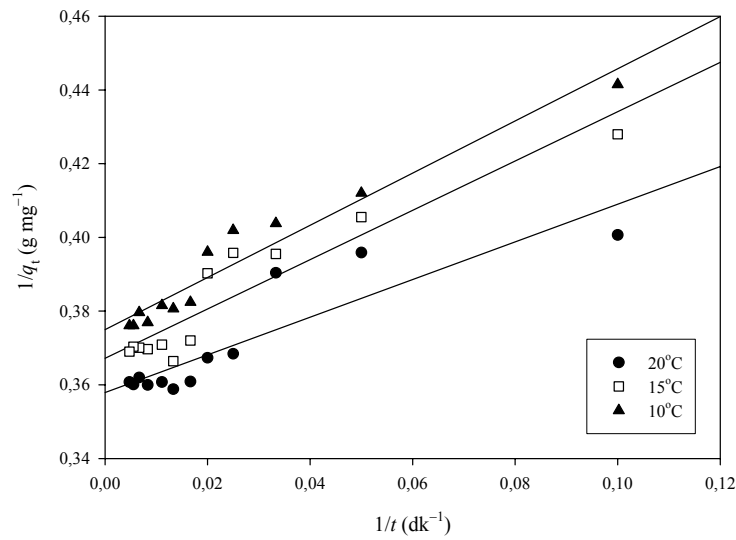
Şekil 7.33. Fenantrenin farklı sıcaklıklarda HDTMA-sepiyolit üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı değişimi

Şekil 7.30–7.33 incelendiğinde, Na-bentonitin fenantrenin adsorpsiyon miktarının, HDTMA-bentonite göre, aynı şekilde Na-sepiyolit fenantren adsorpsiyon miktarının da HDTMA-sepiyolit göre daha düşük olduğu kolayca görülmektedir. HDTMA-bentonit ve HDTMA-sepiyolit; Na-bentonit ve Na-sepiyolite göre adsorpsiyon miktarlarının fazla olmasının nedeni, modifikasyonla killerin hidrofilik karakterden hidrofobik karaktere dönüşmesindedir. Bu dönüşüm hidrofobik karakterdeki fenantrenin adsorpsiyon miktarının artışına yol açtığı düşünülmüştür.

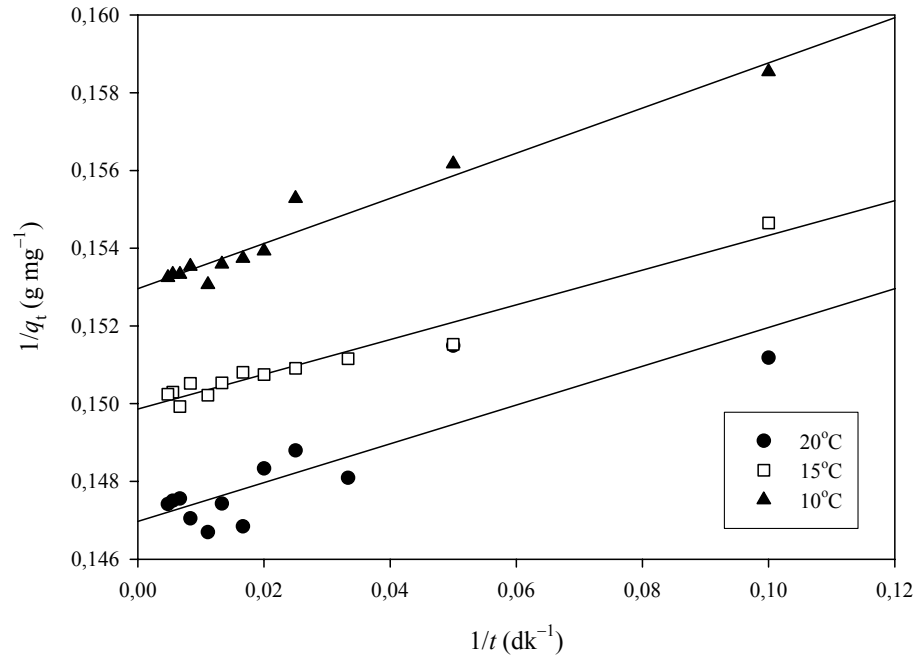
Bütün sıcaklıklar (10, 15 ve 20 °C) için adsorpsiyonun 60 dk'dan sonra dengeye ulaştığı görülmektedir (Şekil 7.30–7.33). Na-bentonit, HDTMA-bentonit, Na-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit üzerine fenantren adsorpsiyonunun genel olarak sıcaklığın artmasıyla azaldığı Şekil 7.30–7.33'den anlaşılmaktadır.

7.3.1. Yalancı-birinci dereceden kinetik veriler

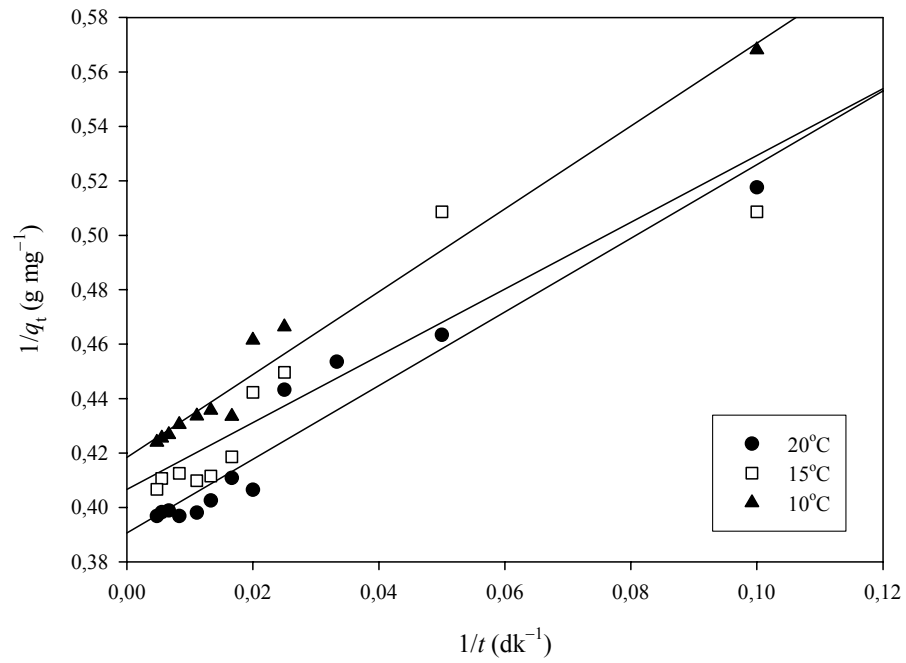
Farklı sıcaklıklarda Na-bentonit, HDTMA-bentonit, Na-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit üzerine 10 mg dm^{-3} derişimindeki naftalin adsorpsiyonuna ait yalancı-birinci dereceden hız ifadeleri için hesaplanan değerlere göre çizilen $1/t$ 'ye karşı $1/q_t$ grafikleri Şekil 7.34–7.37'de görülmektedir. Bu grafiklerden elde edilen doğruların eğim ve kesimlerinden Eşitlik 5.1'e göre bulunan q_m ve k_1 değerleri ise Çizelge 7.3'de verilmektedir.



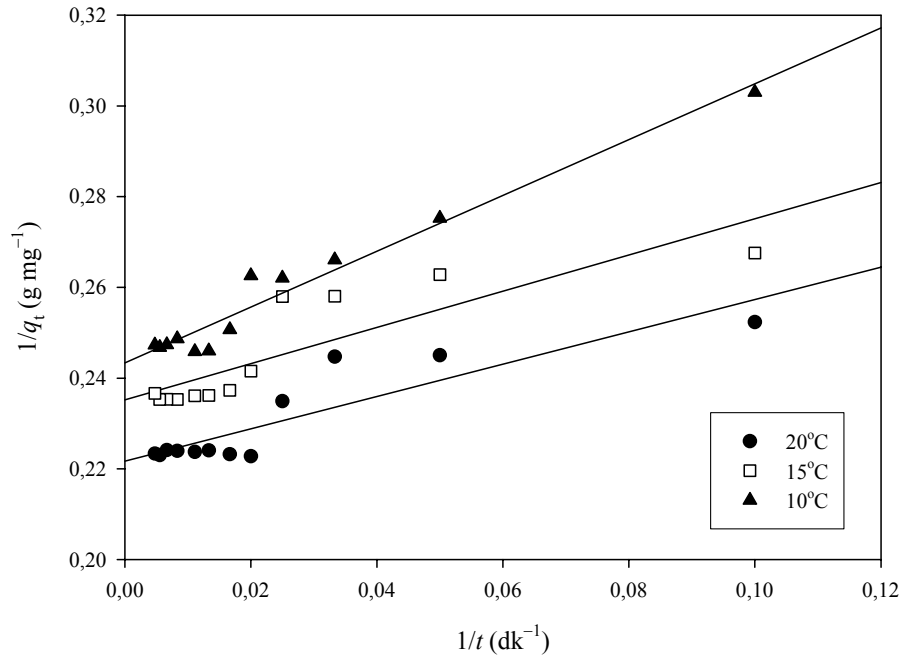
Şekil 7.34. Naftalinin farklı sıcaklıklarda Na-bentonit üzerine adsorpsiyonunun yalancı-birinci dereceden kinetiği



Şekil 7.35. Naftalinin farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine adsorpsiyonun yalancı-birinci dereceden kinetiği



Şekil 7.36. Naftalinin farklı sıcaklıklarda Na-sepiyolit üzerine adsorpsiyonun yalancı-birinci dereceden kinetiği



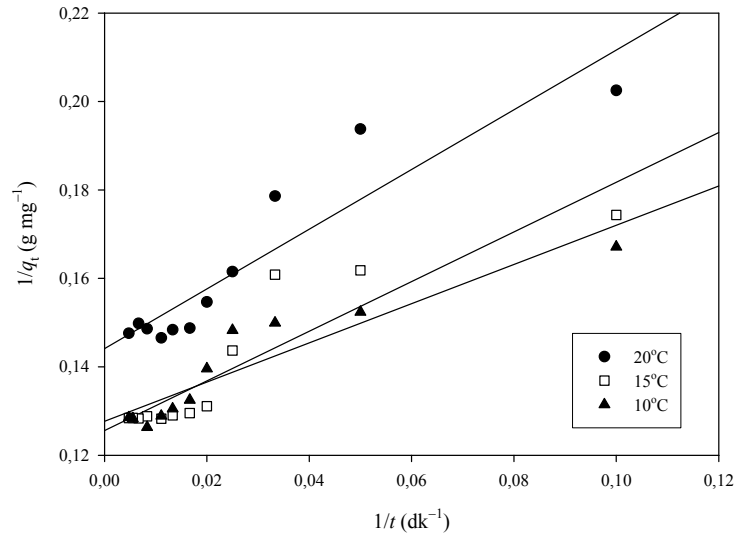
Şekil 7.37. Naftalinin farklı sıcaklıklarda HDTMA-sepiyolit üzerine adsorpsiyonun yalancı-birinci dereceden kinetiği

Çizelge 7.3. Na-bentonit, HDTMA-bentonit, Na-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit üzerine naftalin adsorpsiyonunun yalancı-birinci dereceden kinetik verileri

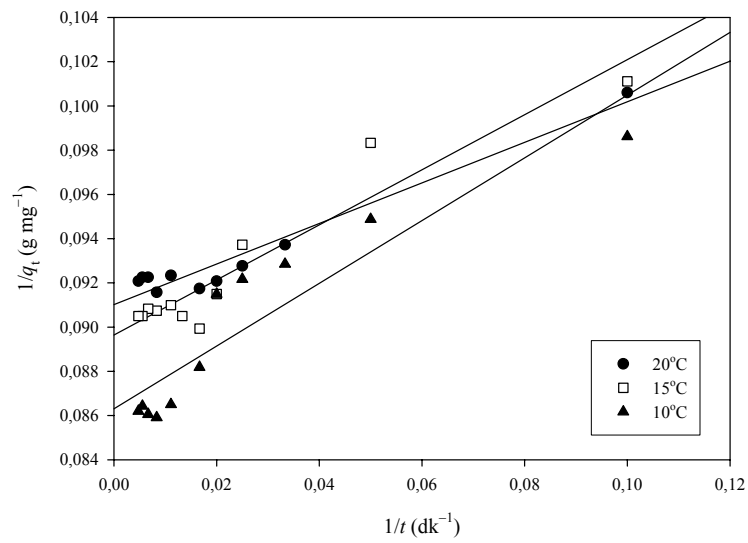
	t (°C)	k_1 (dk ⁻¹)	q_1 (mg g ⁻¹)	r_1^2
Na-bentonit	10	3,638	2,390	0,977
	15	3,018	2,459	0,810
	20	3,465	2,560	0,936
HDTMA-bentonit	10	2,527	4,109	0,960
	15	1,699	4,252	0,744
	20	1,609	4,511	0,796
Na-sepiyolit	10	1,887	2,667	0,943
	15	1,822	2,723	0,881
	20	1,427	2,794	0,817
HDTMA-sepiyolit	10	0,380	6,538	0,955
	15	0,298	6,671	0,957
	20	0,339	6,804	0,732

Çizelge 7.3'deki düşük korelasyon (r^2) değerleri, naftalinin Na-bentonit, HDTMA-bentonit, Na-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit üzerine adsorpsiyon kinetiğinin yalancı birinci dereceden olmadığını göstermektedir.

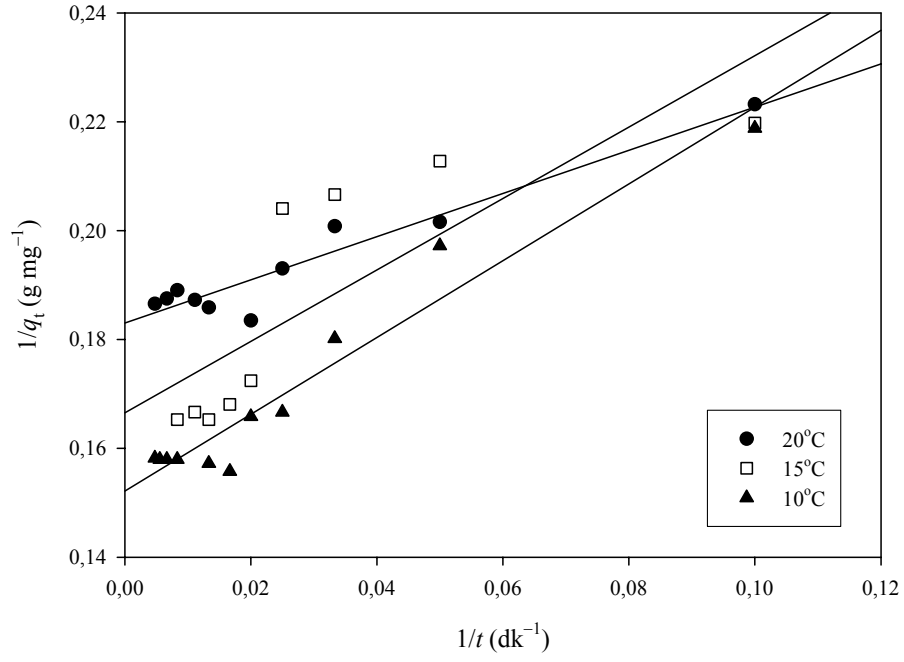
Farklı sıcaklıklarda Na-bentonit, HDTMA-bentonit, Na-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit üzerine 2 mg dm^{-3} derişimindeki fenantren adsorpsiyonuna ait yalancı-birinci dereceden hız ifadeleri için hesaplanan değerlere göre çizilen $1/t$ 'e karşı $1/q_t$ grafikleri Şekil 7.38–7.41'de görülmektedir. Bu grafiklerden elde edilen doğruların eğim ve kesimlerinden hesaplanan q_m ve k_1 değerleri ise Çizelge 7.4'de verilmektedir.



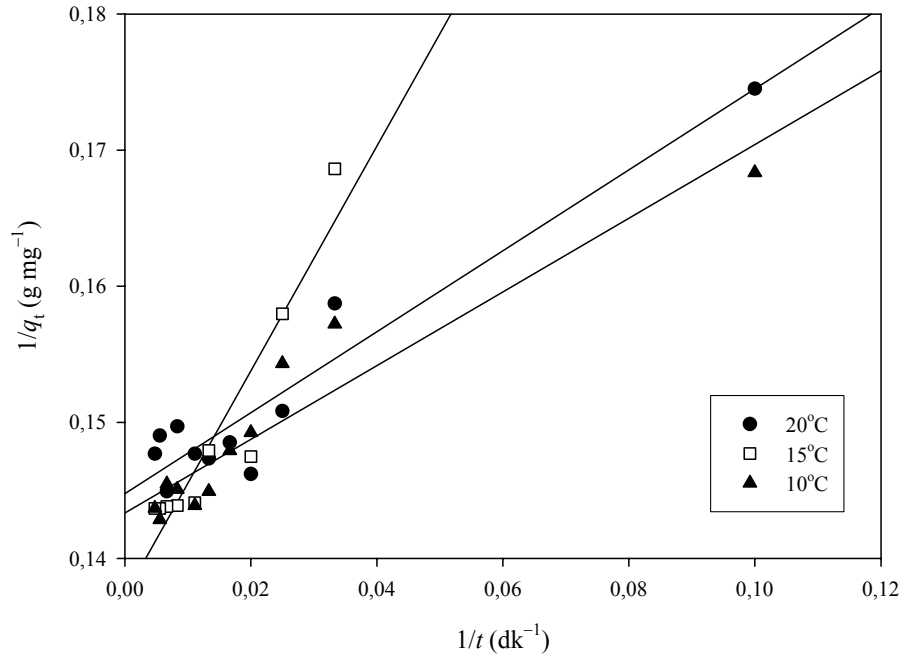
Şekil 7.38. Fenantrenin farklı sıcaklıklarda Na-bentonit üzerine adsorpsiyonun yalancı-birinci dereceden kinetiği



Şekil 7.39. Fenantrenin farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine adsorpsiyonun yalancı-birinci dereceden kinetiği



Şekil 7.40. Fenantrenin farklı sıcaklıklarda Na-sepiyolit üzerine adsorpsiyonun yalancı-birinci dereceden kinetiği



Şekil 7.41. Fenantrenin farklı sıcaklıklarda HDTMA-sepiyolit üzerine adsorpsiyonun yalancı-birinci dereceden kinetiği

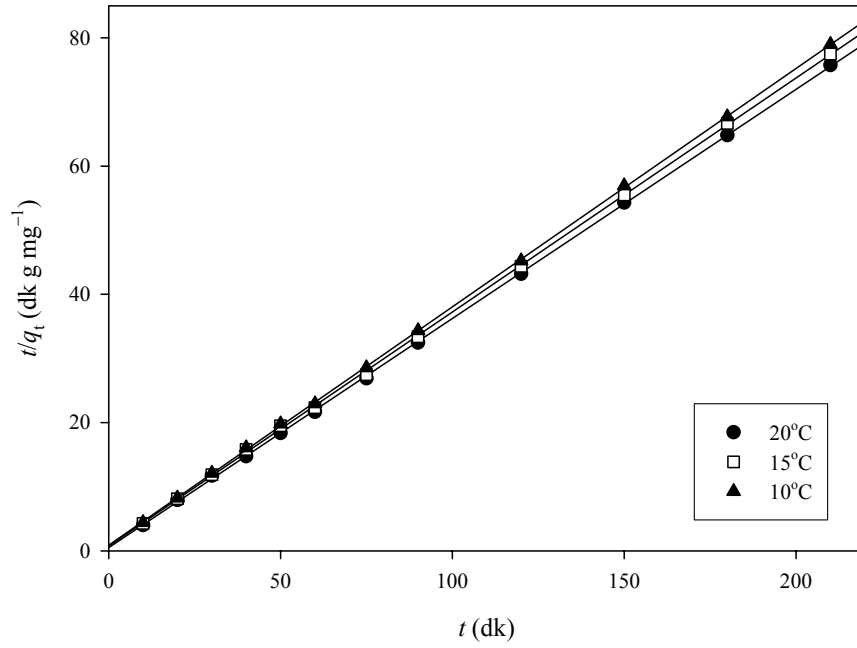
Çizelge 7.4. Na-bentonit, HDTMA-bentonit, Na-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit üzerine fenantren adsorpsiyonunun yalancı-birinci dereceden kinetik verileri

	t (°C)	k_1 (dk ⁻¹)	q_1 (mg g ⁻¹)	r_1^2
Na-bentonit	10	6,744	7,830	0,861
	15	4,472	7,962	0,836
	20	4,684	6,938	0,858
HDTMA-bentonit	10	1,643	11,59	0,857
	15	1,389	11,15	0,909
	20	1,007	10,99	0,950
Na-sepiyolit	10	4,637	6,572	0,943
	15	3,943	6,006	0,666
	20	2,169	5,464	0,925
HDTMA-sepiyolit	10	1,889	6,977	0,899
	15	6,014	7,285	0,883
	20	2,054	6,906	0,916

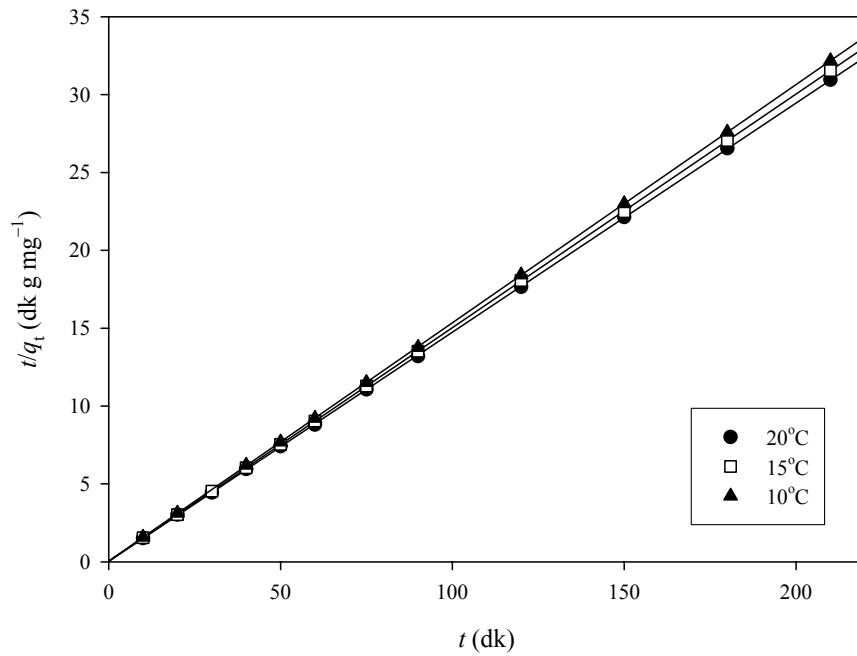
Çizelge 7.4'deki düşük korelasyon (r^2) değerleri, fenantrenin Na-bentonit, HDTMA-bentonit, Na-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit üzerine adsorpsiyon kinetiğinin yalancı-birinci dereceden olmadığını göstermektedir.

7.3.2. Yalancı-ikinci dereceden kinetik veriler

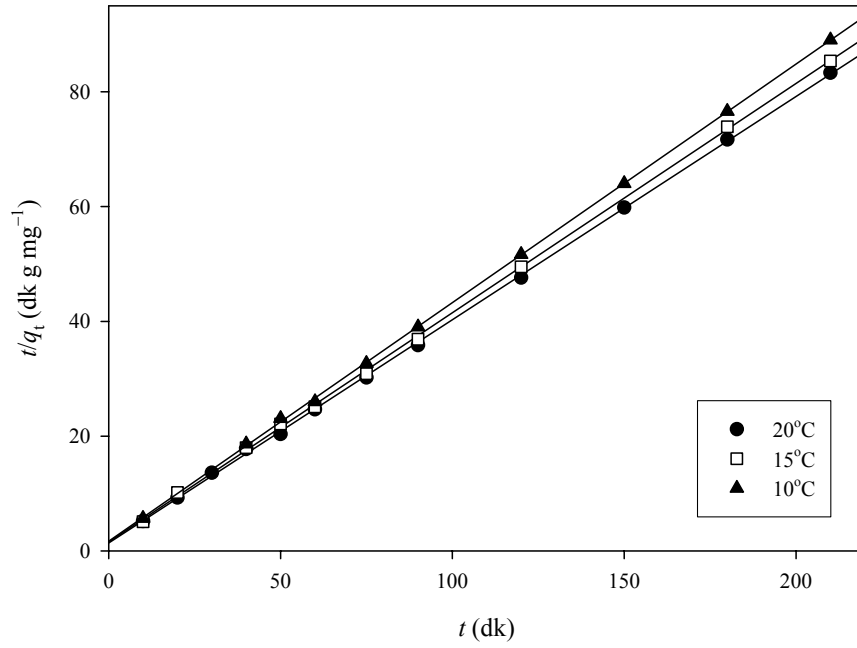
Naftalinin farklı sıcaklıklarda Na-bentonit, HDTMA-bentonit, Na-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit üzerine adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden hız ifadeleri için hesaplanan deneysel veriler kullanılarak çizilen t 'ye karşı t/q_t grafikleri sırasıyla Şekil 7.42–7.45'de gösterilmektedir. Grafiklerden elde edilen doğruların eğim ve kesimlerinden Eşitlik 5.2'e göre hesaplanan q_2 , k_2 ve r^2 değerleri ise Çizelge 7.5'de verilmektedir.



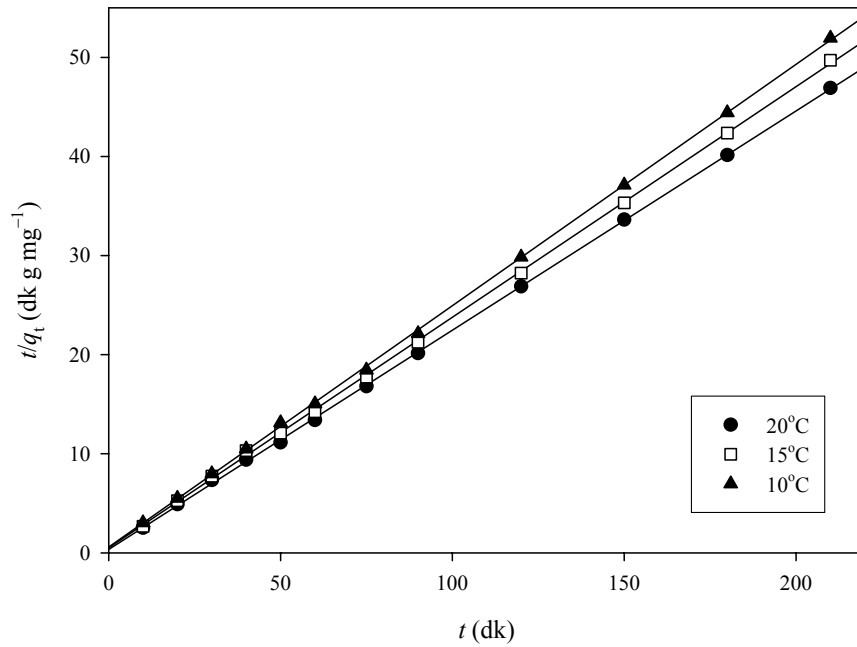
Şekil 7.42. Naftalinin farklı sıcaklıklarda Na-bentonit üzerine adsorpsiyonun yalancı-ikinci dereceden kinetiği



Şekil 7.43. Naftalinin farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine adsorpsiyonun yalancı-ikinci dereceden kinetiği



Şekil 7.44. Naftalinin farklı sıcaklıklarda Na-sepiyolit üzerine adsorpsiyonun yalancı-ikinci dereceden kinetiği



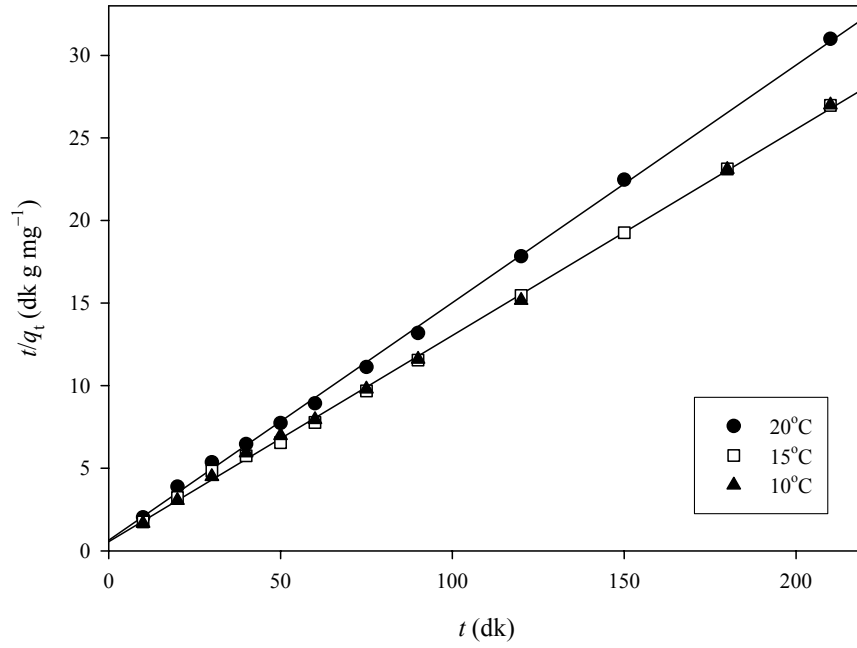
Şekil 7.45. Naftalinin farklı sıcaklıklarda HDTMA-sepiyolit üzerine adsorpsiyonun yalancı-ikinci dereceden kinetiği

Çizelge 7.5. Na-bentonit, HDTMA-bentonit, Na-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit üzerine naftalin adsorpsiyonunun yalancı-ikinci dereceden kinetik verileri

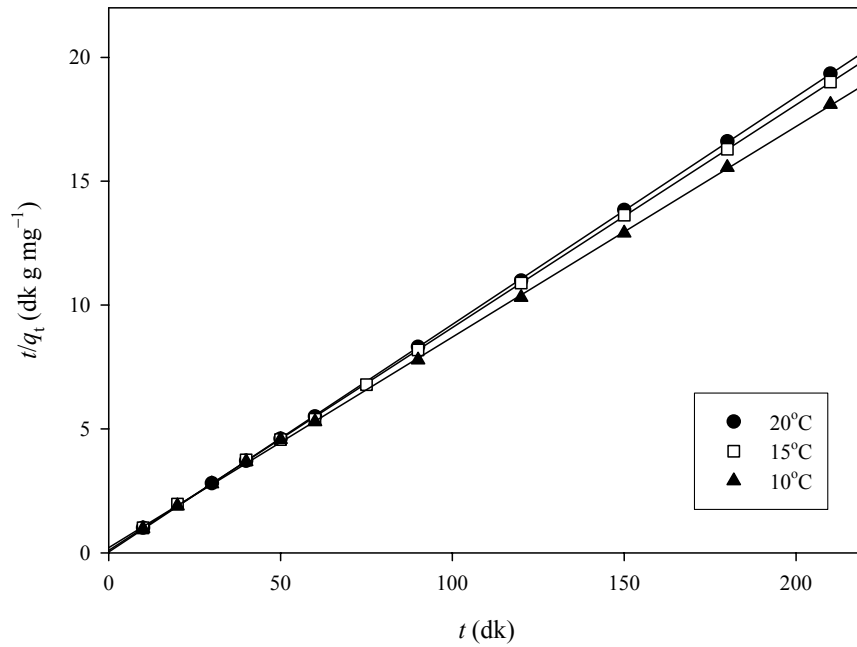
	t (°C)	k_2 (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	q_2 (mg g ⁻¹)	r_2^2
Na-bentonit	10	0,159	2,690	0,999
	15	0,175	2,740	0,999
	20	0,262	2,797	0,999
HDTMA-bentonit	10	0,419	6,538	0,999
	15	0,615	6,666	0,999
	20	0,665	6,795	0,999
Na-sepiyolit	10	0,103	2,404	0,999
	15	0,104	2,502	0,999
	20	0,110	2,570	0,999
HDTMA-sepiyolit	10	0,103	4,105	0,999
	15	0,108	4,297	0,999
	20	0,137	4,522	0,999

Çizelge 7.5'deki yüksek korelasyon değerleri, naftalinin Na-bentonit, HDTMA-bentonit, Na-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit üzerine adsorpsiyonunun yalancı-ikinci derece kinetik modele uyduğunu göstermektedir. Yalancı-ikinci derece kinetik modele göre hesaplanan hız sabitleri (k_2), sıcaklık arttıkça artmaktadır. Yine bu modelden yararlanılarak (Na-bentonit, HDTMA-bentonit, Na-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit adsorpsiyonu için) hesaplanan maksimum adsorpsiyon miktarlarıyla deneysel verilerin uyumlu olması, adsorpsiyon kinetiğinin yalancı-ikinci dereceden olduğunu göstermektedir.

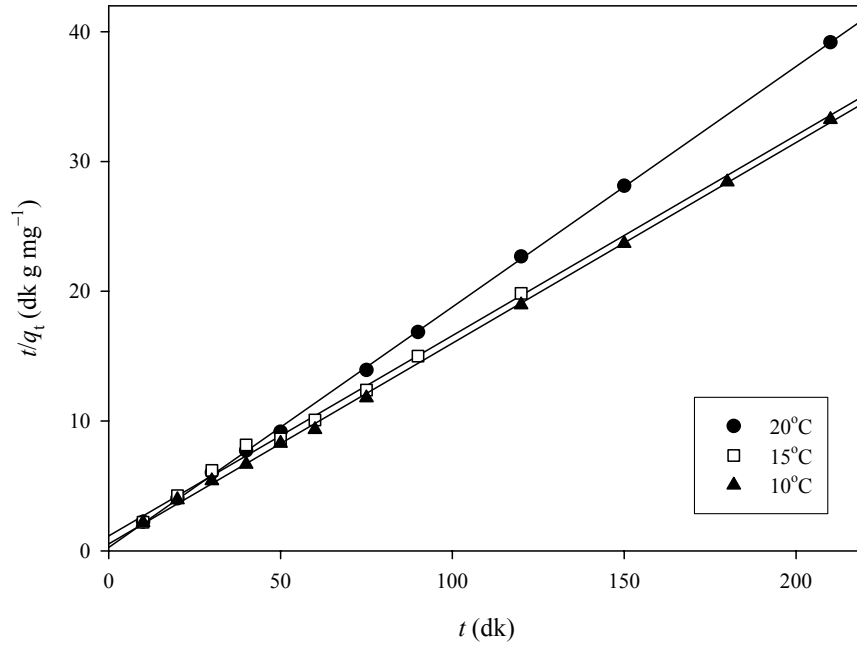
Fenantrenin farklı sıcaklıklarda Na-bentonit, HDTMA-bentonit, Na-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit üzerine adsorpsiyonuna ait yalancı-ikinci dereceden hız ifadeleri için hesaplanan deneysel veriler kullanılarak çizilen t 'ye karşı t/q_t grafikleri sırasıyla Şekil 7.46–7.49'da gösterilmektedir. Grafiklerden elde edilen doğruların eğim ve kesimlerinden Eşitlik 5.2'e göre hesaplanan q_2 , k_2 ve r^2 değerleri ise Çizelge 7.6'da verilmektedir.



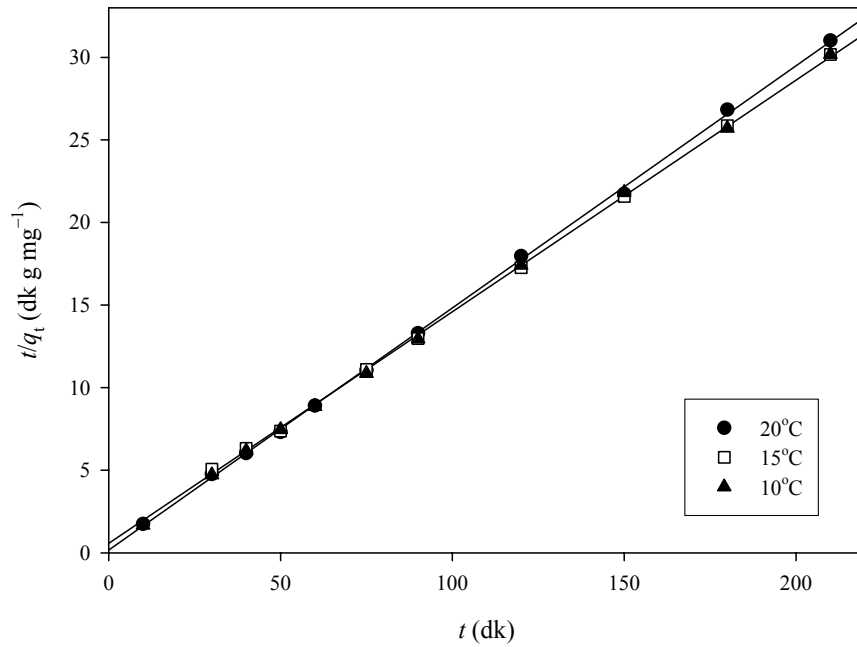
Şekil 7.46. Fenantrenin farklı sıcaklıklarda Na-bentonit üzerine adsorpsiyonun yalancı-ikinci dereceden kinetiği



Şekil 7.47. Fenantrenin farklı sıcaklıklarda HDTMA-bentonit üzerine adsorpsiyonun yalancı-ikinci dereceden kinetiği



Şekil 7.48. Fenantrenin farklı sıcaklıklarda Na-sepiyolit üzerine adsorpsiyonun yalancı-ikinci dereceden kinetiği



Şekil 7.49. Fenantrenin farklı sıcaklıklarda HDTMA-sepiyolit üzerine adsorpsiyonun yalancı-ikinci dereceden kinetiği

Çizelge 7.6. Na-bentonit, HDTMA-bentonit, Na-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit üzerine fenantren adsorpsiyonunun yalancı-ikinci dereceden kinetik verileri

	t (°C)	k_2 (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	q_2 (mg g ⁻¹)	r_2^2
Na-bentonit	10	0,0275	8,010	0,999
	15	0,0279	8,010	0,999
	20	0,0326	6,950	0,999
HDTMA-bentonit	10	0,0350	11,76	0,999
	15	0,0825	11,12	0,999
	20	0,237	10,89	0,999
Na-sepiyolit	10	0,0456	6,465	0,999
	15	0,0208	6,475	0,994
	20	0,129	5,367	0,999
HDTMA-sepiyolit	10	0,0554	7,055	0,999
	15	0,0344	7,130	0,999
	20	0,133	6,819	0,999

Çizelge 7.6'daki yüksek korelasyon değerleri, fenantrenin Na-bentonit, HDTMA-bentonit, Na-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit üzerine adsorpsiyonunun yalancı-ikinci derece kinetik modele uyduğunu göstermektedir. Yalancı-ikinci derece kinetik modele göre hesaplanan hız sabitleri (k_2), sıcaklık arttıkça genel olarak artmaktadır. Yine bu modelden yararlanılarak, Na-bentonit, HDTMA-bentonit, Na-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit adsorpsiyonu için hesaplanan maksimum adsorpsiyon miktarlarıyla deneysel verilerin uyumlu olması, adsorpsiyon kinetiğinin yalancı-ikinci dereceden olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak, bu çalışmada, çevre açısından son derece zararlı etkileri olan, naftalin ve fenantrenin Na-bentonit, HDTMA-bentonit, Na-sepiyolit ve HDTMA-sepiyolit üzerine adsorpsiyonla giderimi incelenmiş ve oldukça yararlı veriler elde edilmiştir. Bundan sonra, değişik killer ve PAH molekülleri kullanılarak adsorpsiyon yöntemiyle bunların gideriminin çalışılması düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Akıncı, Ö. (1968), *Seramik killeri ve jeolojisi*, M.T.A. Enstitüsü, Ankara.
- Albayrak, F. (1990), *Killerde ağır metal adsorpsiyonlarının incelenmesi ve çözeltiden adsorpsiyon yöntemiyle yüzey alanı belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Annadurai, G. ve Krishnan, M.R.V. (1996), "Adsorption of basic dye using chitin," *Indian J. Environ. Protect.*, **16**, 444.
- Anonim (2003), M.T.A. Enstitüsü:
<http://www.mta.gov.tr/turmaden/alan.asp#sepiyolit>.
- Bergaya, F. ve Lagaly, G. (2001), "Surface modification of clay minerals", *Appl. Clay Sci.*, **19**, 1-3.
- Berkem, A.R. ve Baykut, S. (1980), *Fizikokimya*, İstanbul Üniv. Yayınları, Yayın No:42, İstanbul.
- Bjørseth, A. ve Becher, G. (1986), *PAH in Work Atmospheres: Occurrence and Determination*, CRC Pres, Inc., Boca Raton, Florida, A.B.D.
- Bonczek, J.L., Harris, W.G. ve Nkedi-Kizza, P. (2002), "Monolayer to bilayer transitional arrangements of hexadecyltrimethylammonium cations on Namontmorillonite," *Clays Clay Miner.*, **50**, 11-17.
- Caine, M., Dyer, G., Holder, J.V., Osborne, B.N., Matear, W.A., McCabe, R.W., Mobbs, D., Richardson, S. ve Wang, L. (1999), "The use of clays as sorbents and catalysts," *Natural Microporous Materials in Environmental Technology*, **362**, 49-69.
- Chang, C.-F., Chang, C.-Y., Chen, K.-H., Tsai, W.-T., Shie, J.-L. ve Chen, Y.-H. (2004), "Adsorption of naphthalene on zeolite from aqueous solution", *J. Colloid Interface Sci.*, **277**, 29-34.
- Dean, R.B. (1956), *Modern kolloidler, büyük moleküllerin ve küçük partiküllerin fizikokimyasına giriş*, Çeviren: Baysal, B., Ankara Üniv., Fen Fakültesi Yayınları, Yayın No: 76, Ankara.

- Demir, İ. ve Demirbağ, Z. (1999), "Polisiklik aromatik hidrokarbonların biyolojik olarak parçalanması," *Tr. J. Biology*, **23**, 293-302.
- El-Nahhal, Y.Z. ve Safi, M.J. (2004) "Adsorption of phenanthrene on organoclays from distilled and saline water," *J. Colloid Interface Sci.*, **269**, 265-273.
- Erdem, B. (2004), *Na-Bentonit ve organo-bentonit üzerine boya adsorpsiyonunun incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Erdik, E. (1987), *Denel Organik Kimya*, Ankara Üniv. Basımevi, Ankara.
- Fu, X.A. ve Qutubuddin, S. (2005), "Swelling behavior of organoclays in styrene and exfoliation in nanocomposites," *J. Colloid Interface Sci.*, **283**, 373-379.
- Furuya, E. , Sato, K., Kataoka, T., Horiguchi, T. ve Otake, Y. (2004), "Amount of aromatic compounds adsorbed on inorganic adsorbents," *Sep. Purif. Technol.*, **39**, 73-78.
- Garcia, T., Murillo, R., Cazorla-Amoros, D., Mastral, A.M. ve Linares-Solano, A. 2004, "Role of the activated carbon surface chemistry in the adsorption of phenanthrene," *Carbon*, **42**, 1683-1689.
- Garcia-Falcon, M.S., Cancho-Grande, B. ve Simal-Gandara, J. (2004), "Stirring bar sorptive extraction in the determination of PAHs in drinking waters," *Water Res.*, **38**, 1679-1684.
- Gingell, J. (2000), Absorption Spectroscopy of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons:
[http:// www.chem.ucl.ac.uk/cosmicdust/pah.html](http://www.chem.ucl.ac.uk/cosmicdust/pah.html).
- Grim, R.E. (1968), *Clay Mineralogy*, Mc-Graw Hill Company, New York, A.B.D.
- Hışıl, Y. (1999), *Enstrümental Gıda Analizleri I*, 2. Baskı, Ege Üniv. Mühendislik Fakültesi Ders Kitapları, Yayın No: 31, Ege Üniv. Basımevi, İzmir.
- Ho, Y.S. ve McKay, G. (1999), "Pseudo-second-order model for sorption processes," *Process Biochem.*, **34**, 451-465.

- Jaynes, W.F. ve Vance, G.F. (1999), "Sorption of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) compounds by hectorite clays exchanged with aromatic organic cations," *Clays Clay Miner.*, **47**, 358-365.
- Jiang, J.Q. ve Zeng, Z. (2003), "Comparision of modified montmorillonite adsorbents Part II: The effects of the type of raw clays and modification conditions on the adsorption performance," *Chemosphere*, **53**, 53-62.
- Jones, W.P. ve Leber, P. (1979), "Polynuclear Aromatic hydrocarbons," *Third International Symposium on Chemistry and Biology-Carcinogenesis and Mutagenesis*, Ann Arbor Science Publishers, Michigan, A.B.D.
- Kayıkçı, N. (1989), *Eskişehir yöresi bentonitlerinin yağ ağartma kapasitelerinin belirlenmesi ve boyarmadde adsorpsiyonlarının incelenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Laidler, K.J. ve Meiser, J.H. (1995), *Physical Chemistry*, Boston, A.B.D.
- Lee, M.L., Novotny, M.L. ve Bartle, K.D. (1981), *Analytical Chemistry of Polycyclic Aromatic Compounds*, Academic Press, New York, A.B.D.
- Lee, Y.S. ve Kim, S.J. (2002), "Adsorption of naphthalene by HDTMA modified kaolinite and halloysite," *Appl. Clay Sci.*, **22**, 55-63.
- Lee S.Y., Kim S.J., Chung, S.Y. ve Jeong, C.H. (2004), "Sorption of hydrophobic organic compounds onto organoclays," *Chemosphere*, **55**, 781-785.
- Li, Z. ve Bowman, R.S. (2001), "Retention of inorganic oxyanions by organo-kaolinite," *Water Res.*, **35**, 3771-3776.
- Mastral, A.M., Garcia, T., Murillo, R. , Callen, M.S., Lopez, J.M. ve Navarro, M.V. (2003), "Pollution control technology for atmospheric PAH," *Electronic J. Environ. Agric. Food Chem.*, **2**, 250-254.
- Menzie, C.A., B.B. Potocki ve J. Santodonato (1992), "Exposure to carcinogenic PAHs in the environment," *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1278-1284.
- Mueller, J.G., Chapman, P.J. ve Pritchard, P.H. (1989), "Creosote-contaminated sites: their potential for biomediation," *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 1197-1201.
- Önen, Y. (2000), *Sanayii madenleri*, T.M.M.O.B. Maden Mühendisleri Odası Yayınları, Kozan Ofset, Ankara.

- Özcan, A.S., Erdem, B. ve Özcan, A. (2004), “Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite”, *J. Colloid Interface Sci.*, **280**, 44-54.
- Özcan, A.S., Erdem, B. ve Özcan, A. (2005), “Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite,” *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **266**, 73-81.
- Özcan, A. ve Özcan, A.S. (2005), “Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite,” *J. Hazard. Mater.*, **125**, 252-259.
- Özcan, A., Öncü, E.M. ve Özcan, A.S. (2006a), “Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite”, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **277**, 90-97.
- Özcan, A., Öncü, E.M. ve Özcan, A.S. (2006b), “Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto DEDMA-sepiolite,” *J. Hazard. Mater.*, **129**, 244-252.
- Pekin, B. (1985), *Fizikokimya II*, Çağlayan Kitabevi, İstanbul.
- Sabah, E. ve Çelik, S. (1998), *Sepiyolit Oluşumu, Özellikleri, Kullanım Alanları*, Afyon.
- Sanıgök, Ü. (1987), *Anorganik Endüstriyel Kimya*, Güryay Matbaacılık, İstanbul.
- Sarız, K. ve Nuhoglu, İ. (1992), *Endüstriyel hammadde yatakları ve madenciliği*, Anadolu Üniv. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Yayınları, Yayın No: 62, Eskişehir.
- Sarıkaya, Y. (1969), *Moleküler elekler (sentetik zeolitler) de ve silikajel’de adsorblanan bazı maddelerin fiziksel hallerinin incelenmesi*, Doktora Tezi, Ankara Üniv., Fen Fakültesi, Ankara.
- Sarıkaya, Y. (1993), *Fizikokimya*, Gazi Büro Basımevi, Ankara, 672.
- Sawyer, C.N. ve McCarty, P.L. (1978), *Chemistry for Environmental Engineering*, 3rd Ed., Mc-Graw Hill Inc., New York, A.B.D.
- Seyhan, İ. (1972), *Kaolin, bentonit, kil ve tuğla-kiremit toprakları jeolojisi*, MTA Yayınları, No: 13, 14-17, Ankara.

- Shichi, T. ve Takagi, K. (2000), "Clay minerals as photochemical reaction fields," *J. Photochem. Photobiology C: Photochem. Reviews*, **1**, 113-130.
- Shuttleworth, K.L. ve Cerniglia, C.E. (1995), "Environmental aspects of PAH biodegradation," *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **54**, 291-302.
- Taylor, R.K. (1985), "Cation exchange in clays and mudrocks by methylene blue," *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **35A**, 195-207.
- Tekin, G. (2004), "Perlit ve sepiyolit in amonyumheptamolibdat ile modifikasyonu ve elektrokinetik özellikleri," *Balıkesir Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **6**, 100-114.
- Tetik, Ş. (2001), *Killer üzerine asit boyalarının adsorpsiyonunun incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Thompson, H.S. ve Roy, J. (1850), *Agr. Soc. Engl.*, **11**, 68.
- Valsaraj, K.T., Jain, P.M., Kommalapati, R.R. ve Smith, J.S. (1998), "Reusable adsorbents for dilute solution separation. 1. Adsorption of phenanthrene on surfactant-modified alumina," *Sep. Purif. Technol.*, **13**, 137-145.
- Yalçın, M. (1997), *Çevresel kirlilik şartlarının bentonit kilinin şişme/büzülme özelliklerine etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Yavuz, Y. (1998), *Tekstil atıksularından boyar maddelerin elektroadsorpsiyonla giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Yücel, Ü. (1992), *Zeolitde çözültiden adsorpsiyon*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Zeytinbaş, G. (2003), *Tekstil boyalarının adsorpsiyonunda killerin kullanılması*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Zylstra, G.J., Kim, E. ve Goyal, A.K. (1997), "Comparative molecular analysis of genes for polycyclic aromatic hydrocarbon degradation," *Genetic Eng.*, **19**, 257-269.