CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ZEOLİTİN MODİFİYE EDİLMESİ VE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Murat ÇANLI

DANIŞMAN: Prof. Dr. Yüksel ABALI

Anabilim Dalı : Kimya
Programı : Fizikokimya

Manisa, 2013

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER i
SEMBOL LİSTESİ iv
ŞEKİL LİSTESİ v
ÇİZELGE LİSTESİ vii
KISALTMALAR LİSTESİ viii
TEŞEKKÜR ix
ÖZET x
ABSTRACT xi
1. GİRİŞ 1
1.1 Zeolitler Hakkında Genel Bilgi 1
1.2 Zeolitlerin Kullanım Alanları 4
1.2.1 Kirlilik Kontrolü 4
1.2.2 Enerji: 5
1.2.3 Tarım ve Hayvancılık 5
1.2.4 Zeolitin Hayvan Yeminde Kullanımı 5
1.2.5 Madencilik ve Metalurji 6
1.2.6 Peyzaj Mimarisi ve Bahçe Düzenlemeleri 6
1.2.7 Diğer Kullanım Alanları 6
1.3 Zeolit Rezervi 6
1.4 Klinoptilolit 9
1.5 Zeolitlerin aktivasyonu ve Modifikasyonu 11
1.5.1 Asit ile aktivasyon 11
1.5.2 Isıl Aktivasyon 12
1.5.3 Modifikasyon ve İyon Değişimi 13
1.5.4 İyon değişim Kapasitesi 14
1.6 Adsorpsiyon 16
1.6.1 Adsorpsiyon Türleri 17
1.6.2 Adsorpsiyonu Etkileyen Temel Faktörler 19
1.6.3 Adsorplayıcı Katılar 20
1.6.4 Adsorpsiyon izotermleri 20
1.6.5 Adsorpsiyon Kinetiği 25
1.6.6 Adsorpsiyon Termodinamiği 27

1.6.7 Taguchi Fraksiyonel Tasarım Metodu 28
2 LİTERATÜR İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR 31
2.1 Doğal Zeolitle İlgili Çalışmalar 31
2.2 Metilen Mavisi Adsorpsiyonu ile İlgili Çalışmalar 36
2.3 Nikel İyonu Adsorpsiyonu ile İlgili Çalışmalar 38
2.4 Bor İyonu Adsorpsiyonu ile İlgili Çalışmalar 39
3 MATERYAL VE YÖNTEM 41
3.1 Materyallerin Temini ve Hazırlanması 41
3.1.1 Klinoptilolit 41
3.1.2 Metilen Mavisi 41
3.1.3 Nikel 42
3.1.4 Bor 43
3.2 Yöntem 43
3.3 Numune Hazırlama 44
3.3.1 Asit ve Peroksit Aktivasyonu 44
3.3.2 Isıl Aktivasyon 44
3.3.3 Metal İyonlarıyla Modifikasyon 44
3.4 Kullanılan Cihazlar ve Analizler 44
3.4.1 X-Işını Floresans (XRF) Spektroskopisi 45
3.4.2 Dalga Boyu Dağılımlı X-Işını Floresans Tekniği (WDXRF) 45
3.4.3 Enerji Dağılımlı X-Işını Floresans Tekniği (EDXRF) 46
3.4.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 47
3.4.5 X-Işını Kırınımı (XRD) 49
3.4.6 Otomatik Difraktometreler 50
3.4.7 Fotografik Kayıt 51
3.4.8 Ultraviyole (UV)/Görünür Bölge Spektrofotometre 51
3.4.9 BET Yüzey Analizi 54
3.4.10 Termogravimetrik Analiz (TGA) 54
3.4.11 Zeta Potansiyeli 56
3.4.12 Atomik Absorpsiyon Spektrokopisi (AAS) 58
3.4.13 FTIR (Fourier İletim Kızılötesi) 60
4 BULGULAR 64
4.1 Yüzey Alanı 64
4.2 Kimyasal Analiz (XRF ve XRD Analizleri) 66

4.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi 69
4.4 Termal Analiz 70
4.5 FT-IR Analizi 72
4.6 Zeta Potansiyeli Analizleri 75
4.7 Adsorpsiyon Çalışmaları 77
4.7.1 Metilen Mavisi Adsorpsiyonu 77
4.7.2 Nikel Adsorpsiyonu 85
4.7.3 Bor İyonu Adsorpsiyonu 89
5 SONUÇLAR VE TARTIŞMA 94
KAYNAKLAR 95

SEMBOL LİSTESİ

C_0	Çözeltinin başlangıç derişimi
C_t	t anındaki derişim
Qe	1g adsorban tarafından adsorplanan *mg* cinsinden madde miktarı
ΔH	Sistemdeki entalpi değişimi
ΔG	Sistemdeki Gibbs enerji değişimi
ΔS	Sistemdeki entropi değişimi
θ	Moleküller tarafında örtülen yüzey kesri
S	Yüzey alanı
C_e	Maddenin çözeltideki denge derişimi
V	Hacim
P_0	Buhar basıncı
T	Sıcaklık
q_t	t zamanında birim adsorban üzerine adsorplanan adsorbat miktarı
k_p	Parçacık içi difüzyon hız sabiti
$k_{1,ad}$	Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika^{-1})
$k_{2,ad}$	Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)
k	İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)
K_c	Denge sabiti
C_a	Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/L)
R	Gaz sabiti
Y	Gözlem Değeri
$\bar{Y}$	Gözlem Değeri Ortalaması
n	Gözlem Sayısı
σ	Standart sapma

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. Zeolitin yapısı....1
Şekil 2 Zeolitin kristal yapısı 1
Şekil 3. Üç boyutlu zeolit yapısında bulunan temel ve ikincil yapı birimleri (PBU ve SBU) 3
Şekil 4 . Manisa ili zeolit cevheri ve sahaları....9
Şekil 5. Klinoptilolitin kafes yapısı....9
Şekil 6. Klinoptilolit yapısındaki katyon konumları....11
Şekil 7. Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi....21
Şekil 8. Langmuir İzotermi eğrisi....23
Şekil 9. Freundlich İzotermi eğrisi....24
Şekil 10. BET İzotermi eğrisi....25
Şekil 11. Metilen Mavisinin yapısı....41
Şekil 12. Metilen mavisinin UV-Vis Spektrofotometresindeki dalga boyu spektrumu....42
Şekil 13. XRF Ölçüm cihazı Spectro IQ II 45
Şekil 14. Bragg Yasası 46
Şekil 15. Enerji dağılımlı X-Işını floresans tekniği (EDXRF) 46
Şekil 16. EDXRF spektrometrenin blok diyagramı 47
Şekil 17. Taramalı elektron mikroskobu Phillips XL-30s Feg....47
Şekil 18. SEM şeması 48
Şekil 19. Elektron demeti ve numune etkileşimi....49
Şekil 20. XRD Ölçüm cihazı Phillips x'pert Pro 50
Şekil 21. X-ışını monokromatörü ve dedektörü 50
Şekil 22. (a) Bir Debye-Scherrer toz kamerasının ve (b) banyo edilmiş şeridinin şeması D_1 D_2 ve T kameralarındaki filmin pozisyonlarını göstermektedir. (b) ışınlara tutulduktan sonra banyo edilen filmi göstermektedir. Her çizgi serisi *(D_1D_2* vb.) bir kristal düzlemleri grubunun sağladığı kırınımı temsil etmektedir....51
Şekil 23. UV-Vis Spektrofotometresi Shimadzu UV-1800 52
Şekil 24. UV cihazı çalışma şeması....53
Şekil 25. Yüzey alanı ve gözenek boyutu ölçüm cihazı- Micromeritics Gemini VII 54
Şekil 26. TG-DTA Ölçüm cihazı- Perkin Elmer Diomand TG/DTA 55
Şekil 27. Termogravimetrik analiz sisteminin şematik diyagramı 55
Şekil 28. Diferansiyel termal analiz sisteminin şematik diyagramı....56
Şekil 29. Zeta potansiyelin şematik olarak gösterimi....56
Şekil 30. Zeta Metre 3.0 cihazının sematik gösterimi....57
Şekil 31. Elektriksel çift tabaka ve özellikleri....57
Şekil 32. Zeta Potansiyeli Ölçüm cihazı- Zetameter 3.0....58
Şekil 33. AAS Ölçüm cihazı Varian SpectrAA 220....59
Şekil 34. Tek ışın yollu bir atomik absorpsiyon cihazının şeması....60
Şekil 35. Çift ışın yollu bir atomik absorpsiyon cihazının şeması 60
Şekil 36. FT-IR cihazı şeması....61
Şekil 37. FTIR Ölçüm cihazı- Perkin Elmer FT-IR System / Spectrum BX 62
Şekil 38. Doğal zeolit, HCl ile aktive zeolit ve Peroksit ile aktive zeolite ait adsorpsiyon-desorpsiyon grafikleri 66
Şekil 39. Akdere zeolitinin XRD grafiği 68

Şekil 40. Zeolitin XRD grafiği; a)doğal zeolit, b) H_2O_2 ile aktive edilmiş zeolit, c) K ile modifiye edilmiş zeolit, d) Ca ile modifiye edilmiş zeolit 69
Şekil 41. Zeolit örneklerinin SEM görüntüleri (a)Doğal zeolit, (b) H_2O_2 ile aktive edilmiş zeolit, (c) HCl ile aktive edilmiş zeolit, (d) K- ile modifiye edilmiş zeolit, (e) Ca- ile modifiye edilmiş zeolit, (f) Üzerine MB adsorplanmış Ca- ile modifiye edilmiş zeolit 70
Şekil 42. Akdere zeolitinin TG,DTA ve DTG grafiği 71
Şekil 43. Zeolit örneklerinin Termal analizi: a) Üzerine MB adsorplanmış doğal zeolit, b) Üzerine MB adsorplanmış H_2O_2 ile aktive edilmiş zeolit, c) K-ile modifiye edilmiş zeolit, d) Ca- ile modifiye edilmiş zeolit, e) Üzerine MB adsorplanmış Ca- ile modifiye edilmiş zeolit, f) Doğal zeolit, g) H_2O_2 ile aktive edilmiş zeolit 71
Şekil 44. Akdere Klinoptilolitine ait FT-IR grafiği 72
Şekil 45. Farklı sıcaklıklarda 2 saat bekletilen doğal zeolit numunelerinin IR grafikleri; a)400°C, b)600°C, c)800°C, d)950°C 73
Şekil 46. HCl ile aktive edilen doğal zeolit örneğinin IR grafiği 74
Şekil 47. H_2O_2 ile aktive edilen doğal zeolitin IR grafiği 74
Şekil 48. Doğal zeolitin değişen pH lardaki IR grafikleri 75
Şekil 49. Zeta potansiyelinin; a) zeolit miktarına göre değişimi, b) pH ile değişimi 76
Şekil 51. Metilen mavisini uzaklaştırmaya sürenin etkisi 78
Şekil 52. Adsorban eklenmeden metilen mavisinin çözeltideki konsantrasyonunun pH ile değişimini gösteren grafik 78
Şekil 53. Metilen mavisi adsorpsiyonuna pH ın etkisi a) Adsorplanan madde miktarına göre değişim, b) pH değişiminin zamana göre değişiminin adsorplanan madde miktarına göre değişimi 79
Şekil 54. Başlangıç konsantrasyonunun metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi 80
Şekil 55. Adsorban miktarının metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi 81
Şekil 56. Adsorpsiyonun sıcaklığa bağlı değişimi 81
Şekil 57. Karıştırma hızının metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi 82
Şekil 58. Metilen Mavisi adsorpsiyonunun Langmuir izotermi 83
Şekil 59. Nikel iyonunun zeolit tarafından adsorpsiyonuna zamanın etkisi 86
Şekil 60. Zeolit tarafında tutulan Nikel miktarına adsorban miktarının etkisi 86
Şekil 61. a)Nikel Adsorpsiyonuna pH'ın etkisi, b)Nikelin çözünme verimine pH'ın etkisi grafiği 86
Şekil 62. Değişen adsorban miktarlarının Nikel adsorpsiyonuna etkisi grafiği 87
Şekil 63. Çözeltiden Ni adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm eğrisi 88

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1. Doğal zeolitlerin bazı özellikleri 2
Çizelge 2. Zeolitlerin yapılarındaki guruplara göre çeşitleri 4
Çizelge 3. Bazı ülkelerin yıllık zeolit üretimleri 7
Çizelge 4. Türkiye deki zeolitin konumu, yeri ve rezervi 8
Çizelge 5. Klinoptilolite ait bazı bilgiler 10
Çizelge 6. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki önemli farklar 16
Çizelge 7. Numunelerin yoğunluk ölçüm sonuçları 64
Çizelge 8. Değişik tane boyutlarındaki doğal zeolitlerin yüzey alanları, por çap ve hacimleri 64
Çizelge 9. Modifiye edilmiş zeolit numunelerinin BET yüzey alanları, por çapları ve por hacimleri 65
Çizelge 10. Çeşitli Yörelere ait zeolitlerin kimyasal bileşimleri 67
Çizelge 11. Doğal ve modifiye zeolit örneklerinin fizikokimyasal özellikleri 67
Çizelge 12. Doğal ve modifiye zeolit örneklerine ait termal analiz sonuçları 72
Çizelge 13. Doğal Klinoptilolitin titreşim bantları 73
Çizelge 14. Farklı tanecik boyutlarındaki zeolit numunelerinin Zeta potansiyeli değerleri 75
Çizelge 15. Modifiye zeolit örnekleri için Zeta potansiyeli ölçümleri 76
Çizelge 16. Metilen Mavisi adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izotermleri 82
Çizelge 17. Farklı adsorbanlarla yapılan MB adsorpsiyonu için maksimum değerleri 83
Çizelge 18. Metilen mavisi adsorpsiyonuna ait kinetik modeller 84
Çizelge 19. Metilen mavisinin doğal zeolit üzerine adsorplanmasına ait termodinamik parametreler 85
Çizelge 20. Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izotermleri 87
Çizelge 21. Ni^{2+} nin Akdere zeoliti üzerine adsorpsiyonu ile ilgili termodinamik parametreler 88
Çizelge 22. Literatür çalışmalarında elde edilen maksimum adsorplanma değerleri 88
Çizelge 23. Taguchi dizaynına göre seçilen parametre ve seviyeler 89
Çizelge 24. Standart sapma için sonuç Çizelgesi 90
Çizelge 25. S/N için sonuç Çizelgesi 90
Çizelge 26. Ortalamalar için sonuç Çizelgesi 90
Çizelge 27. Deneysel olarak adsorplanan bor konsantrasyonu için ölçüm değerleri 91
Çizelge 28. SN oranları için varyans analizi 92
Çizelge 29. Ortalamalar için varyans analizi 92
Çizelge 31. SN Oranları için Response Çizelgesi 92
Çizelge 31. Minitab sonuçlarına göre özetlenmiş veri analizi 93

KISALTMALAR LİSTESİ

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
AHM-zeo	Amonyum Heptamolibdat ile Modifiye Edilmiş Zeolit Örneği
ASS	Alt Spesifikasyon Sınırı
BET	Brunauer-Emmet-Teller
Ca-zeo	Kalsiyum ile Modifiye Edilmiş Zeolit Numunesi
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
EDXRF	Enerji Dağılımlı X-ray Florasans
FT-IR	Fourier Transform Infra Red
HDTMA	Hekzadesil Trimetil Amonyum
IR	Infra Red
KDK	Katyon Değişim Kapasitesi
K-zeo	Potasyum ile Modifiye Edilmiş Zeolit Numunesi
MB	Metilen Mavisi
MTA	Maden Tetkik ve Arama
Na-zeo	Sodyum ile Modifiye Edilmiş Zeolit Örneği
ODA	Oktadesil Amonyum
PBU	Temel Yapı Birimleri
SBU	İkincil Yapı Birimleri
SDBS	Sodyum Dodesil Benzen Sülfonat
SDS	Sodyum Dodesil Sülfat
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
SEM/EMS	Taramalı Elektron Mikroskopisi/Elektron Mikroskopi Bilimi
S/N	Sinyal-Gürültü Oranı
TGA	Termogravimetrik Analiz
XRF	X-Ray Florasans
XRD	X-Ray Difraksiyon Analizi
XRPD	X-Ray Powder Difraksiyon Analizi
UV	Ultra Viyole
ÜSS	Üst Spesifikasyon Sınırı

TEŞEKKÜR

Tez konumun belirlenmesi, tez çalışmalarımın sürdürülmesi noktasında belirleyici ve düzenleyici rolünden dolayı başta danışman hocam Prof. Dr. Yüksel Abalı'ya, çalışmaya yaptıları maddi desteklerinden dolayı Celal Bayar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na, laboratuar imkanlarını kullanıma sunarak çalışmaya yaptıkları katkılarından dolayı Celal Bayar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Başkanı Prof. Dr. Ali Çelik'e, ve yine laboratuvar ve cihaz desteğinden dolayı Balıkesir Üniversitesi Rektörü Prof.Dr. Mahir Alkan'a teşekkür ederim.

Ayrıca tüm doktora sürecinde hep yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen, pozitif anlayışıyla bana güç veren sevgili eşime de teşekkür ederim.

ÖZET

Zeolitler düşük maliyet ve doğada bol bulunmaları dolayısıyla adsorpsiyon ve iyon değiştirme işlemlerinde tercih edilen kil minerallerdendir. İçerik olarak bulundukları bölgelere göre değişim gösteren zeolitler, fiziksel ve kimyasal özellikleri dikkate alındığında da çıkarıldıkları yörelere göre farklılıklar içermektedirler.

Bu çalışmada, Manisa iline bağlı Demirci ilçesi Akdere köyü mevkinde bulunan zeolitin karakterizasyonu yapıldı. XRD, XRF, SEM, TG-DTA-DSC, FT-IR, BET yüzey alanı ve zeta potansiyeli ölçümleri yapılarak karakterizasyon tamamlandı. 200°C sıcaklıkta ısıl aktivasyona maruz bırakılan zeolit numuneleri HCl ve H_2O_2 ile muamele edilerek modifikasyona hazır hale getirilmişlerdir. Ca^{2+} ve K^+ ile modifiye edilen zeolitin yüzey özelliklerindeki değişimler incelendı. Zeolit içeriğinin temel olarak klinoptilolit olduğu XRF, XRD ve FTIR analizlerinden yola çıkarak tespit edildı.

Yüzey alanı, doğal zeolit için 37.95 m^2/g iken H_2O_2 ile aktivasyon sonrası 40.34 m^2/g oldu. Ca^{2+} ile modifiye edilen örnekte yüzey alanı 49.06 m^2/g ve K^+ ile modifiye edilen örnekte 54.57 m^2/g değerine ulaşdı.

Metilen mavisi adsorpsiyonu için, 0.05g adsorbanın olduğu pH'ın 7, sıcaklığın 20°C, başlangıç konsantrasyonunun 100 mgL^{-1} olduğu ve 30dk lık temas süresinin sağlandığı durumun en iyi şartlar olduğu belirlendı. Doğal zeolitin adsorpsiyon değeri 28.6 mg/g iken Ca^{2+} ile modifiye edilen zeolit numunesinin adsorpsiyon değeri 42.7 mg/g miktarına ulaşdı.

Nikel adsorpsiyonu için 0.1g adsorbanın varlığında pH'ın 7 olduğu, sıcaklığın 20°C, başlangıç konsantrasyonunun 20 mgL^{-1} olduğu ve 60dk' lık temas süresinin sağlandığı durumun en iyi şartlar olduğu belirlendı. Bu şartlarda doğal zeolitin Nikel iyonu adsorplama miktarı 3.56 mg/g iken Ca^{2+} ile modifiye edilen zeolit numunesinin adsorpsiyon değeri 6.01mg/g ve K^+ ile modifiye edilen örnekte adsorpsiyon değeri 12.37mg/g a vardı.

Elde edilen sonuçlar gösterdı ki Ca^{2+} ve K^+ ile modifiye zeolitin metilen mavisi ve nikel iyonlarını adsorplama kabiliyeti doğal zeolite göre daha yüksektir. Deneysel şartlar içerisinde metilen mavisi ve nikel için, Langmuir izoterminin adsorpsiyonu daha iyi temsil ettiği belirlenirken yalancı ikinci dereceden kinetik modelin adsorpsiyon oluşumunu daha iyi açıkladığı ortaya kondu.

Bor adsorpsiyonunda ise Taguchi Fraksiyonel ayırma yöntemi kullanılarak optimum adsorplanma şartlarının sıcaklık için 35°C, bor konsantrasyonu için 30 mgL^{-1}, katı-sıvı oranı için 1.0/100, pH için 8 ve temas süresi için 15dk nın olduğu belirlendı. Bu şartlarda yapılan denemelerde 9.9465 ve 9.8749 mgL^{-1} değerlerine ulaşıldı.

Anahtar Kelimeler: Zeolit, klinoptilolit, yüzey özellikleri, adsorpsiyon, izoterm, kinetik, metilen mavisi, nikel, bor.

ABSTRACT

Zeolites are clay minerals which are preferred in adsorption and ion exchange processes because of their presence as low cost material and abundant in nature. Zeolites' content varies according to their location and regions that also causes to change in the physical and chemical properties of zeolites.

In this study, a zeolite from Akdere region of Demirci county in the city of Manisa was characterized. The characterization was designed with using, XRF, SEM, TG-DTA-DSC, FT-IR, BET surface area anaylses and measurments of zeta potentail. Zeolite samples were heated up to 200°C for heat activation, and then were exposed to HCl and H_2O_2 before modification with metal ions. The changes on the surface properties of zeolite samples after the treatment with Ca^{2+} and K^+ ions were investigated. Clinoptilolite content of the zeolite has been determined by XRF, XRD and FTIR analysis.

The surface area for natural zeolite and peroxide exposed to zeolite are 37.95 m^2/g and 40.34 m^2/g, respectively.

Adsorbed amounts of Methylene blue were 28.6 mg/g and 42.7mg/g at the conditions of 20°C, pH 7, 0.05g/100ml adsorban and 30minutes contact time for natural zeolite and Ca^{2+} modified zeolite samples, respectively.

In nickel adsorption, the best conditions were determined as 20°C, pH at 7, 0.1g/100ml adsorban and 60 minutes contact time. For those conditions, the adsorption has reached to 3.56 mg/g, 6.01mg/g and 12.37mg/g for natural zeolite, Ca modified, and K modified zeolite, respectively.

The results have shown that methylene blue and nickel ion adsorption ability of the Ca^{2+} and K^+ modified zeolite was higher than natural zeolite. Methylene blue and nickel adsorption were fitted to Langmuir adsorption isotherm. Pseudo-second-order kinetic model were better described the formation of adsorption.

Boron adsorption conditions were optimized using the Taguchi fractional separation method as 35°C for temperature, 30 mgL^{-1} for boron concentration, 1.0/100 for solidto liquid ratio, 8 for pH and 15min for contact time. The confirmation experiments for those conditions showed that the amounts of boron left in the solution were 9.9465 and 9.8749 mgL^{-1}.

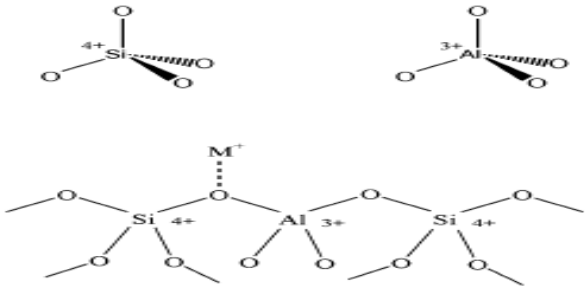
Keywords: Zeolite, Clinoptilolite, surface properties, adsorption, isotherm, kinetics, methylene blue, nickel, boron.

1. GİRİŞ

1.1 Zeolitler Hakkında Genel Bilgi

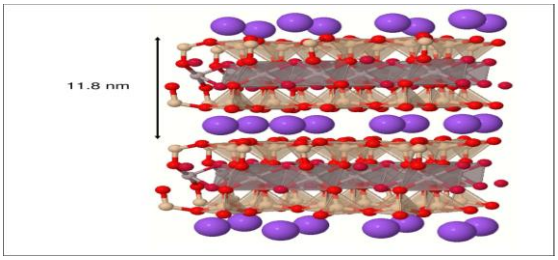
Kaynayan taş anlamına gelen zeolitler, bu isminin ardında alkali ve toprak alkali elementlerin, kristal yapılı sulu alümino silikatları olup, SiO_4 ve AlO_4 dörtyüzlülerinin üç boyutta sonsuz bağlanmaları ile oluşan bileşiklerdir (Margeta ve diğerleri, 2013; Bogdanov ve diğerleri, 2009). Zeolit yapısında, SiO_4 ve AlO_4 dörtyüzlüleri tarafından paylaşılan oksijen iyonları köşelerde bulunurken oksijenden daha küçük olan Si^{+4} ve Al^{+3} iyonları ortada yer alırlar (Payra ve Dutta, 2003). Yapıda bulunan -2 yüklü oksijen iyonu, +4 değerliğe sahip silisyum iyonu ile birleşirken her oksijen iyonunda -1 değerliği arta kalacağından, başka bir silisyum iyonu ile de birleşebilir (Yılmaz, 2005). Her oksijen atomu bir eksi yük ile tetrahedrona bağlandığından dolayı Si nin net bir yükü yok iken Al eksi bir yük ile yüklenmektedir.

Sonuçta oluşan kristal yapıdaki elektrik yükünün dengelenmesi için, Ca^{+2}, K^{+} ve Na^{+} gibi yapıya eklenecek değişebilir katyonlardan sağlanabilen fazlalık bir artı yüke ihtiyaç olduğu görülür (Şekil 1). Si ve Al tetrahedral birincil yapı ünitelerinin birleşmesi ile tek ve çift halkalı ikincil yapı üniteleri ve bunların üç boyutta değişik şekillerde dizilmesi ile de mikro gözeneklere sahip zeolit iskeleti ortaya çıkar (Yakıcı, 2013) (Şekil 2).



Şekil 1. Zeolitin yapısı

Toplam zeolit hacminin %20'si ile %50'si arasında olan bu mikrogözenekler, mikropencerelerle birleşerek bir, iki veya üç boyutlu kanalları meydana getirir. Zeolit minerallerinin moleküler elek özelliğini oluşturan bu boşluklarda, kolayca girebilen ve yer değiştirebilen sıvı ve gaz molekülleri ile toprak alkali iyonları toplanabilmektedir.



Şekil 2 Zeolitin kristal yapısı
(Lisensky, 2013)
*Kırmızı küreler oksijen atomlarını, gri küreler Si, Al, yada Mg atomlarını ve mor küreler Na veya K iyonlarını temsil etmektedir

Zeolitler, bal peteğine benzeyen, değişebilir katyonlar ve su içeren, 2 - 12 Å boyutlarında milyonlarca kanal ve boşluklardan ibaret olan sulu alümino-silika minerallerdir. Zeolitlerin kanal genişlikleri birkaç angström boyutundaki moleküllerin geçmesine uygundur. Zeolitlerin kristal yapısındaki yabancı iyonların veya moleküllerin barınabileceği boşluk miktarı toplam hacminin %20-50 sine kadar ulaşabilir.

Zeolitlerin ideal kimyasal formülü; $M_{x/n}$ $[Al_x$ $Si_yO_{2(x+y)}].pH_2O$ dir. Burada; M, herhangi bir alkali ya da toprak alkali katyonunu (Na^+, K^+, Li^+, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Ba^{+2} ve Sr^{+2}) ve n, katyon yükünü gösterir. y/x oranı, 1 ile 6 arasında ve p/x oranı ise 1 ile 4 arasında olan bir sayıdır. Si/ Al oranının üst sının klinoptilolit, mordenit, ferierit ve daşiardit gibi doğal zeolitler için 5 veya 6' dır (Payra ve Dutta, 2003). Bazı zeolitlerde AlO_4 dörtyüzlüleri, SiO_4 dörtyüzlüleri ile değiştirilebilir. Bu durum, kristal yapısında bir değişikliğe neden olmaz. Zeolit örgüsündeki yer değiştirmeler Si-Al ile sınırlı değildir. Demir, bor, krom, germanyum ve titanyum atomları da silisyum ile yer değiştirebilir (Margeta ve diğerleri, 2013).

Zeolitlerde, SiO_4 / AlO_4 oranı arttıkça, zeolitlerin asitlere ve sıcaklığa karşı dayanıklılığının arttığı gözlenir (İzci, 2001). Zeolit yapısında bulunan katyonlar zayıf bağla bağlı oldukları için iyon değişimi kolaylıkla gerçekleşebilir ve bünyesindeki boşluklara kolayca girip yer değiştirebilen sıvı ve gaz molekülleri ile toprak alkali iyonlarından dolayı da "moleküler elek" olarak anılırlar (Erdoğan ve diğerleri, 2008). Diğer adsorbanlardan ve iyon değiştiricilerden farklı olarak doğal zeolitler molekülleri her zaman, yavaş olarak ve boşluklarına alabilecekleri boyutta olmalarına göre adsorplayabilirler. Bu çekim ve ayırma özelliklerinin yanı sıra moleküllerin elektrik yükü ve polaritesiyle de adsorpsiyon özellikleri artabilir (Polatoğlu, 2005).

Zeolitler, polar moleküllere daha fazla ilgi gösterirler. Bu özelliğin temelinde kristal yapının anyonik niteliği ve bu yapının elektrik yükünü dengeleyen katyonların neden olduğu elektrostatik alan vardır. Bunun sonucu olarak H_2O, CO_2 ve H_2S gibi polar moleküller, polar olmayan moleküllere tercih edilir. Bu özellikleri nedeni ile tabii gazların CO_2 ve benzeri safsızlıklardan temizlenmesinde doğal zeolitlerden yararlanılır.

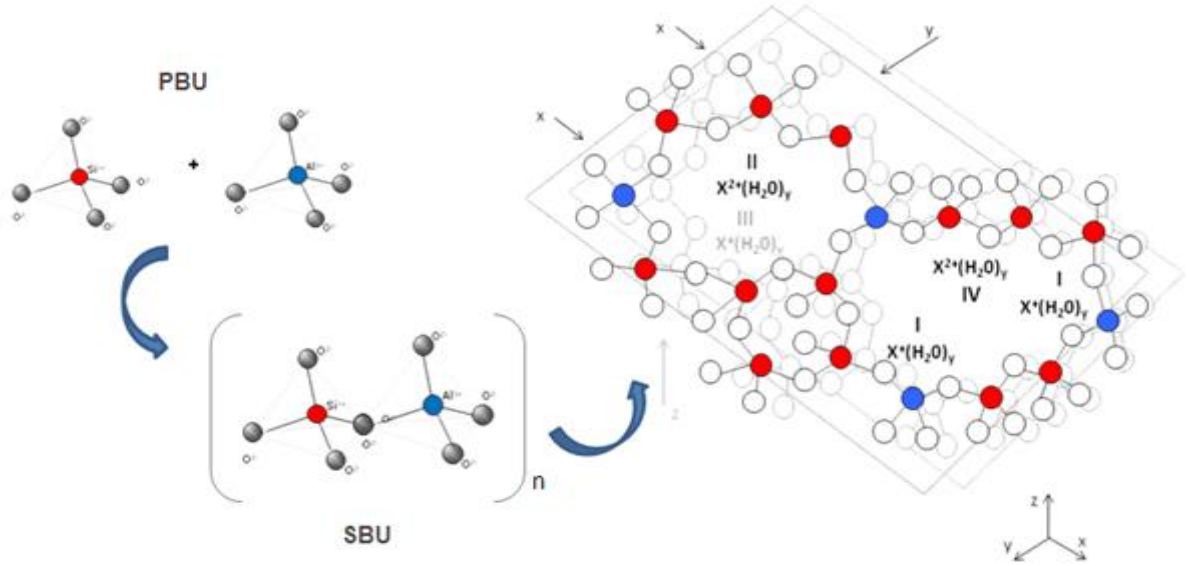
Çizelge 1. Doğal zeolitlerin bazı özellikleri (Dönmez, 2006)

Zeolit	Difüzyon kontrollü Halka Tipi	Si/Al	Halka Boyutu (A°)	Adsorpsiyon yerleri	Sorpsiyon Kararlılığı Özellikleri*			pH Limiti**	
					H_2O	N_2	nC_4H_{10}	C_6H_5	
Analsim	2	6	2,8	Kanal	8	0	0	0	-5
Şabazit	1,4-2,8	8	4,1x3,7	Kovuk	28	20	10	0	-4
Klinoptilolit	2,7-5,3	10	7,9x3,5	Kanal	14	11	4	9	<2
		8	4,4x3,0						
Eriyonit	3-4	8	4,2x3,6	Kovuk	20	15	9	0	-3
Ferriyerit	3,2-6,2	10	5,4x4,2	Kanal	12	11,5		7,5	<2
		8	4,7x3,4						
Mordenit	4,4-5,5	12	7,0x6,7	Kanal	15	15,4	6,5	8,8	<2
Filipsit	1,3-2,9	8	4,2x4,4	Kanal	22	-	0	0	-4
		8	2,8x4,4						

* % Ağırlık olarak ifade edilen maksimum değerler

** Yapısal değişmenin belirlediği pH

Doğal zeolitin yapısı çok değişik ve kompleks olabilir. Zeolitin temel yapı birimleri (PBU) SiO_4 ve AlO_4 tetrahedralidir. Bu birimler ikincil yapı birimlerine (SBU) oksijen vasıtasıyla bağlanarak zeolitin üç boyutlu kristal yapısını ortaya çıkarır (Şekil 3).



Şekil 3. Üç boyutlu zeolit yapısında bulunan temel ve ikincil yapı birimleri (PBU ve SBU)

(Margeta ve diğerleri, 2013)

Doğal zeolitlerin önemli derecede nem çekme eğiliminde olmalarından dolayıdır ki kolaylıkla suyu absorbe edebilmektedirler. Gözeneklerde bulunan su moleküllerinin ısıtılma esnasında zeolitik yapıyı kolaylıkla terk edip tekrar adsorplanabilmesinin yanı sıra kristal yapıları ve nem çekme özellikleri nedeniyle herhangi bir bozulmaya uğramadan absorpladıkları suyu geri verebilmektedirler. Bu özellikleri nedeniyle aktifleştirilmiş doğal zeolitler, nem çekici olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunun yanında, zeolitlerin düşük bağıl nemlerde bile nem çekme özelliklerini yitirmemeleri, zeolitlere özgü çok önemli bir özellik olarak ön plana çıkmaktadır.

Zeolitlerin yapısında boş hacim oluşturmak ya da adsorpsiyona hazırlamak için kanallarında bulunan suyun yapıdan uzaklaştırılması gerekir. Bu amaçla gerçekleştirilen dehidratasyon zeoliti adsorpsiyon öncesi 250–350°C sıcaklıkta inert ortamda veya vakumda ısıtmakla yapılır. Zeolitlerin hidratasyon/dehidratasyon karakteristikleri silika jel, aktif alümina gibi kristal yapı özelliği olmayan adsorbanlerden çok farklıdır.

Zeolitler yüksek sıcaklıklarda, silika jel ve aktif alümina ile karşılaştırıldıklarında adsorplanmış suyu yapısında bulundurabilir. Bu bakımdan zeolitler, yüksek sıcaklıklarda gaz akımlarının kurutulmasında kullanılır. Yapıdan suyu tamamen uzaklaştırmak için sentetik zeolitlerde 350°C'lik bir sıcaklık yeterli olurken doğal zeolitler için bu sıcaklık 400°C civarında olmalıdır.

Zeolitler, 100°C' nin üzerinde gerçekleşen dehidratasyon sırasındaki davranışlara göre iki gruba ayrılabilirler:

a) Kristal yapılarında belirgin değişiklik göstermeyen, buna karşın sıcaklığa bağlı olarak devamlı bir ağırlık kaybına sahip olanlar.

b) Kristal yapı değişimi ile birlikte sıcaklığa karşı sürekli ağırlık kaybı gösterenler.

Bunlardan birinci grupta 700–800°C'ye kadar kristal yapısında önemli değişiklikler gözlenmeyen sentetik zeolit A ve X ile doğal zeolitlerden şabazit mordenit, eriyonit ve klinoptilolit bulunur (Çizelge 2). Bu mineraller anılan sıcaklıklara kadar zeolitik başka bir ifade ile, dehidratasyon-rehidratasyon özelliklerini koruyabilmektedir. Buna karşın natrolit grubu zeolitlerin oluşturduğu ikinci grup, ancak düşük sıcaklıklarda (Örneğin 300°C'nin altında) dehidrate edildiklerinde tekrar su moleküllerini adsorbe edebilirler. Daha yüksek sıcaklıklarda ise; ısıtma etkisi ile meydana gelen yapısal değişiklik, bu minerallerin zeolitik karakterlerinin kaybolmasına yol açar. Bu nedenlerden dolayı zeolit minerallerinin dehidratasyon özelliklerinden yararlanmak için bu minerallerin ısıl kararlılıklarının bilinmesi gerekir.

Bunun yanında düşük maliyetli olması ve kolaylıkla bulunabilir olması da adsorpsiyon işlemlerinde kullanılması noktasında bir avantaj oluşturmaktadır.

Çizelge 2. Zeolitlerin yapılarındaki guruplara göre çeşitleri

GRUP	İKİNCİ YAPI ÜNİTESİ	GRUP MİNERALLERİ
1	Tek 4 lü Halka	Analsim, Harmotom, Filipsit, Gismondin, Paulingit, Lömontit, Yuguwaralit
2	Tek 4 lü Halka	Eriyonit, Offretite, Levynit, Omaga
3	Çift 6 lı Halka	Foyasit, Zeolit-X, Zeolit- Y, Şabazit, Gmelinit
4	Çift 6 lı Halka	Natrolit, Skolesit, Mezalit, Tomsonit, Gonnardit, Edingtonit.
5	Kompleks 4-1	Mordenit, Dokhiorit, Ferrierit, Epistilbit, Bikitait
6	Kompleks 5-1	Höylandit, Klinoptilolit
7	Kompleks 4-4-1	Stilbit, Brewsterite

1.2 Zeolitlerin Kullanım Alanları

Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişikliği yapabilme adsorpsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği ve ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarına neden oldu.

Son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde durumuna gelen doğal zeolitlerin kullanım alanları 7 ana başlık halinde incelenmektedir.

1.2.1 Kirlilik Kontrolü

Son yıllarda zeolit mineralleri iyon değiştirme ve adsorpsiyon özellikleri nedeniyle kirlilik kontrolünde gittikçe artarak kullanılmaktadır. Aşağıdaki alanlarda, kullanımı giderek artmaktadır:

* Radyoaktif atık ayırma

* Atık suların temizlenmesi

* Baca gazlarının temizlenmesi

* Petrol sızıntılarının temizlenmesi

* Oksijen üretimi

1.2.2 Enerji:

Dünyanın gittikçe büyüyen enerji ihtiyacı; kömür ve petrol yanında nükleer ve güneş enerjisi gibi kullanılan ve aynı zamanda da geliştirilmekte olan değişik kaynaklardan karşılanmaya çalışılmaktadır. Bu kaynakların enerjiye dönüştürülmesi esnasında sentetik ve doğal zeolitlerden faydalanmaktadır.

* Kömürün gazlaştınlması

* Doğal gazların saflaştırılması

* Güneş enerjisinden yararlanma

* Petrol ürünleri üretimi

1.2.3 Tarım ve Hayvancılık

Zeolitli tüfler, gübrelerin kötü kokusunu gidermek içeriğine kontrol etmek ve asit volkanik toprakların pH' nın yükseltilmesi amacıyla uzun yıllardan beri kullanılmaktadır.

* Gübrelerin kötü kokusunu giderme

* Gübrelerin nem içeriğinin kontrolü

* Gübreleme ve toprak hazırlanması

*Tarımsal mücadele, toprak kirliliği kontrolünde

*Besicilik, su kültürü,dışkıların muamelesi

1.2.4 Zeolitin Hayvan Yeminde Kullanımı

*Yeme katılan miktarı (% 5 ağırlıkça).Granül (tane) veya toz zeolit kullanımı,

*Yemden yararlanma veriminde artış (ağırlık basına daha az yem kullanımı),

*Ölüm oranında azalma,

*Yemdeki besleyici maddelerin vücutça kullanımında artış,

*Yumurtlama miktarında % 3-7 artış,

*Vücut ağırlığında artış,

*Yumurta kabuğu dayanımında % 60-80 artış,

*Yeni doğan civcivlerin büyüme hızında artış,

1.2.5 Madencilik ve Metalurji

* Maden yataklarının aranması

* Metalürji

1.2.6 Peyzaj Mimarisi ve Bahçe Düzenlemeleri

Park-bahçe düzenlemesinde dikim yapılacak noktalarda zeolit kullanımıyla;

- Çalı veya ağacın kök bölgesinin fiziksel özelliklerini ıslah eder,

- Porozite, infiltrasyon ve toprak sıkışmasına karşı mukavemeti artırır,

- Dikim şokuna karşı bitkinin mücadelesinde bitkiye emniyetli bir şekilde besin maddesi sağlar .

Çim sahalarında zeolit kullanımının başlıca avantajları;

- Çimler için gerekli suyun daha uzun süre toprakta kalmasını sağlar,
- Toprağın katyon değiştirme kabiliyetini artırır,
- Toprağın su ve hava geçirgenliğini artırır,
- Tarım ilacı kullanım miktarını azaltır,
- Toprağın fiziksel özelliklerini artırır,
- Çim köklerinin oluşumunu hızlandırır ve iyileştirir,
- Gübrenin ve besin maddelerinin suyla yıkanıp uzaklaşmasını dolayısıyla yeraltı sularına karışmasını azaltır,
- Gübre kullanımını azaltarak çevre kirliliğinde önleyici fonksiyon görür

1.2.7 Diğer Kullanım Alanları

a- Kağıt Endüstrisi

b- İnşaat Sektörü

c- Sağlık Sektörü

d- Deterjan Sektörü

d- Yollar

1.3 Zeolit Rezervi

Dünya üzerinde zeolit farklı ülkelerde ve coğrafyalarda bulunabilirken (Çizelge 3) ülkemizin özellikle batı ve kuzeybatı bölgelerindeki volkano-sedimanter serilerin piroklastik kayalarında zeolitleşme yaygındır (Çetinel ve diğerleri, 1996; Esenli, 2006; MTA, 2011). Zeolit içeriğindeki değişim, toplam kayanın amonyum değişim kapasitesini de doğrudan etkilemektedir. Ticari olarak üretimi

yapılan zeolitin ülkemizdeki rezervi konusunda her geçen gün daha sağlıklı bilgilere sahip olmaktayız (Çizelge 4).

Çizelge 3. Bazı ülkelerin yıllık zeolit üretimleri

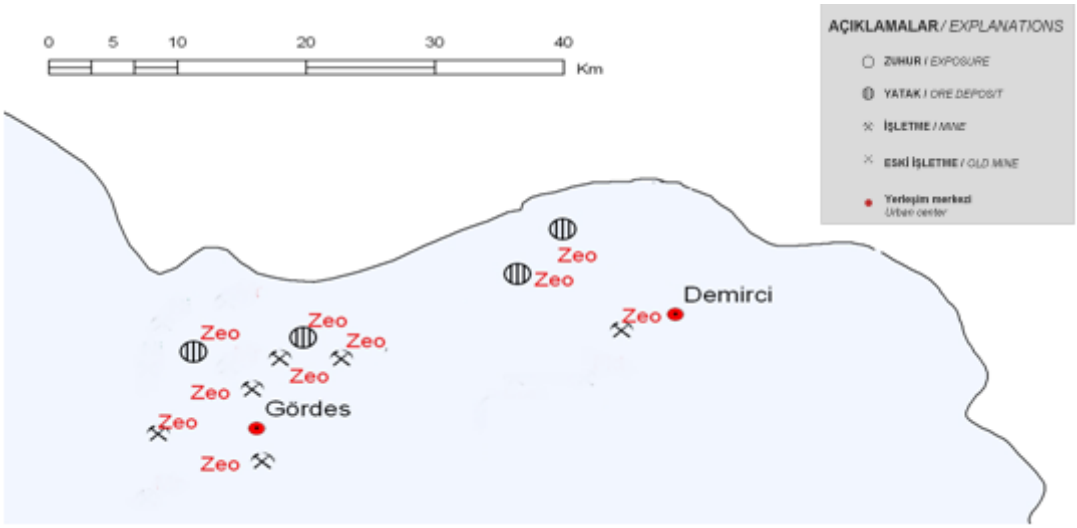
(United States Geological Survey, 2011)

Ülke	**2009 yılı üretimi (ton olarak)**	**2010 yılı üretimi (ton olarak)**
ABD	59,500	59,000
Çin	2,000,000	2,000,000
Japonya	155,000	150,000
G.Kore	165,000	210,000
Slovakya	90,000	85,000
Türkiye	100,000	100,000
Ürdün	425,000	140,000
Diğer	5,500	5,000
Toplam	3,000,000	2,750,000

Çizelge 4. Türkiye deki zeolitin konumu, yeri ve rezervi

BÖLGE	MİNERAL	REZERV- KALİTE
Balıkesir-Bigadiç	Klinoptilolit, Analsim	Açık işletme madenciliğine uygun ortalama %80 zeolit içerikli; Toplam rezerv 24 milyar ton
Kütahya- Emet	Klinoptilolit, Analsim	Zeolit içeriği değişken 1,5 milyar görünür + muhtemel tüf, 8 milyar analsim örtülü rezerv
Eskişehir-Kırka	Klinoptilolit, Flipsit	1,3 milyar ton görünür + muhtemel rezerv
Manisa-Gördes	Klinoptilolit, Analsim	Açık işletmeye uygun 1,1 milyar rezerv Örtülü 10 milyar ton rezerv
Yalova-Karamürsel	Klinoptilolit	%50- 80 arası zeolit içerikli büyük kısmı görünür 1,5 milyar ton rezerv
Bursa-M.Kemalpaşa	Klinoptilolit	Zeolit içeriği %30-80 arasında 600 milyon ton rezerv
İzmir-Çeşme	Klinoptilolit	Görünür+muhtemel 500 milyon ton rezerv
Afyon-Sandıklı	Şabazit, Flipsit	%25-65 arası zeolitli 500 milyon rezerv
Kütahya-Şaphane	Klinoptilolit	150 milyon ton görünür + muhtemel rezerv
İstanbul-Şile	Mordenit	%50 den fazla zeolit içerikli 120 milyon ton rezerv
İzmir-Foça	Klinoptilolit	120 milyon ton
Bilecik-Söğüt	Klinoptilolit	%65 İçerikli 100 milyon ton
Kütahya-Gediz	Klinoptilolit	50 milyon ton rezerv
Edirne-Keşan	Klinopt ,Analsim, mordenit	Kalınlığı 20-33 metre arası değişen 42 milyon ton görünür + muhtemel rezerv
Çanakkale-Gelibolu	Klinoptilolit	% 50-75 arasında zeolit içerikli iki bölge görünür + muhtemel rezerv
Yalova-Çınarcık	Klinoptilolit, Mordenit	Zeolit oranı değişken ve rezerv tespiti zor
Edirne-Uzunköprü	Klinoptilolit	Düşük oranlı mostralar
Balıkesir-Sultançayırı	Klinoptilolit	Düşük oranlı küçük zeolit içerikli
İzmir-Urla	Klinoptilolit, Analsim	Belirsiz
Bolu-Göynük-Mudurnu arası	Klinoptilolit	Ortalama %60-70 oranında zeolitli örtülü muhtemelen yüksek rezerv
Bolu-Göynük	Klinopt, Analsim,Mordenit	Klinoptilolit içeriği %30 civarında bantlar, rezerv belirsiz.
Ankara-Polatlı	Analsim	Rezerv belirsiz (yüksek)
Ankara-Çayırhan	Analsim	Düşük tenör, belirsiz rezerv
Ankara-Beypazarı	Klinopt., Analsim, Şabazit	Farklı mineralli, rezerv belirsiz
Ankara-Kalecik	Analsim	Rezerv belirsiz(yüksek)
Çorum-Uğurludağ	Klinoptilolit	Rezerv belirsiz
Sivas-Yıldızeli	Klinoptilolit, Mordenit	Rezerv belirsiz
Nevşehir-Ürgüp	Analsim,Şabazit, Klinopt, Eriyonit,Mordenit	Rezerv muhtemelen yüksek
Demirci-Akdere	Klinoptilolit	307.574.000 ton rezerv

Zeolit minerali olarak % 50 ile %70 arasında klinoptilolit içeren Manisa-Demirci-Akdere zeolit sahasında 225.000 ton görünür rezerv vardır. Tenörün % 80–90 zeolit içerdiği ve mümkün rezervinde 307.574.000 ton olabileceği MTA çalışmalarında belirlendi. Zeolit oluşumlarına ayrıca Gördes ilçesinde de rastlanmaktadır (Şekil 4). İlçedeki zeolit sahalarındaki mineral türü höylandit ve klinoptilolit olup, % 80–90 höylandit ve % 60–95 arasında klinoptilolit içeren yatakların toplam rezervi yaklaşık 370.000.000 tondur. Gördes zeolit yatakları ülkemizin ekonomik olarak işletilen ve özellikle hayvan altlığı olarak tüketilen tek yatağıdır.

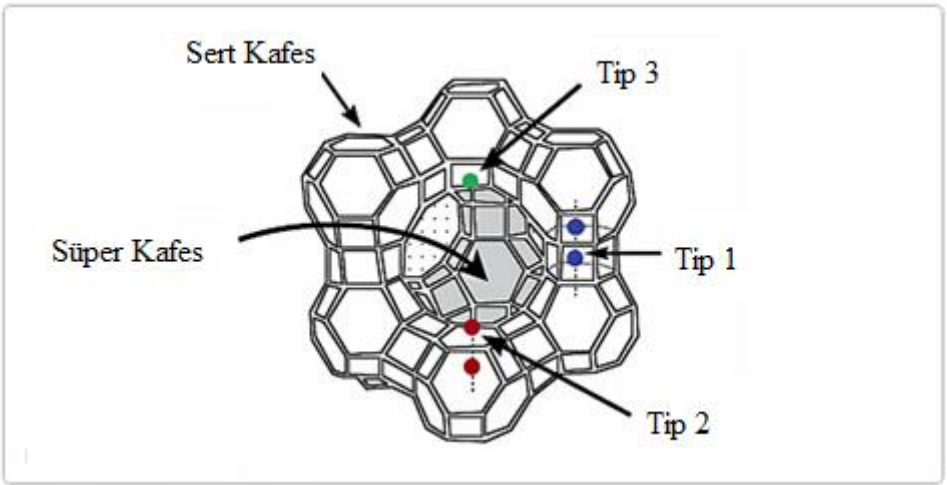


Şekil 4 . Manisa ili zeolit cevheri ve sahaları

(MTA, 2013)

1.4 Klinoptilolit

Klinoptilolit'in latince anlamı eğik hafif taştır. Çünkü monoklinik yapıda eğik düzlemler halinde kristalleşmektedir. Klinoptilolit, höylandit ile çok yakın iki mineral türüdür ve birbirlerine karıştırılmaktadır. Farklılıkları, klinoptilolitin potasyum miktarı bir miktar daha yüksek, silis miktarının ise çok fazla olmasıdır. Klinoptilolite ait şematik görünüm Şekil 5 de verilmektedir.



Şekil 5. Klinoptilolitin kafes yapısı

(Earth-Zen, 2013)

Klinoptilolitin yapısı höylandit çok benzemekte ve tabakalı yapıdadır. Her ikisi de tektosilikat yapısındadır ve her oksijen ya silis veya iyonu ile çevrelendı.
[Al+Si]/O=½' dir. Tabakalı yapı gösterir.

Çizelge 5. Klinoptilolite ait bazı bilgiler

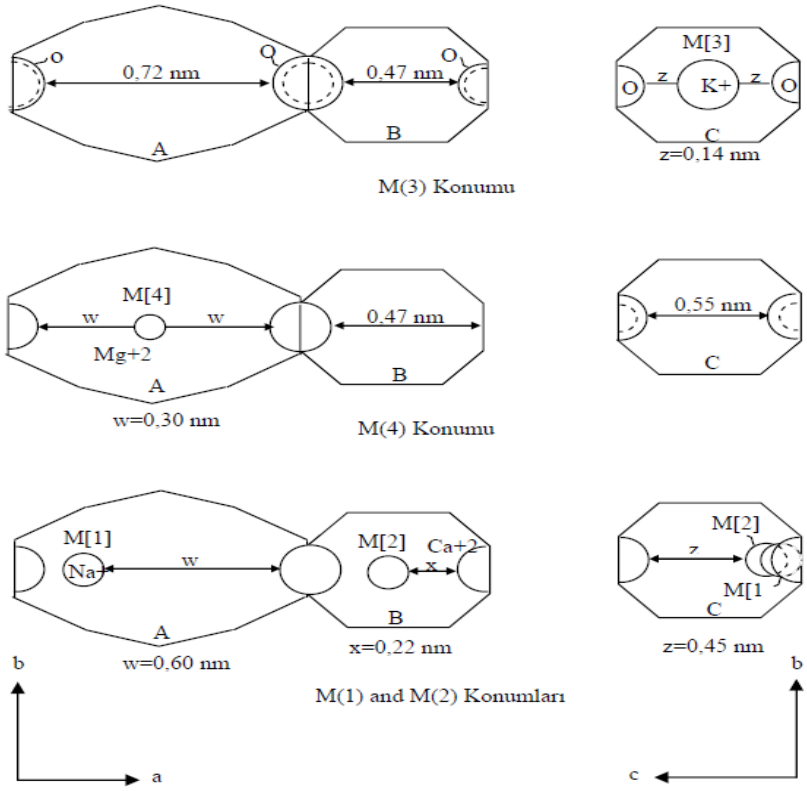
(Zeolife, 2013)

Kimyası	$(Na, K, Ca)_{2-3}Al_3(Al, Si)_2Si_{13}O_{36}$-$12H_2O$, Hidratlı Sodyum, Potasyum, Kalsiyum Alüminosilikat
Sınıfı	Silikatlar
Alt Sınıfı	Tekto silikat
Grubu	Zeolit (Höylandit)
Renk	Renksiz, beyaz, pembe, sarı, kırmızımsı ve açık kahverengi
Parlaklığı	Camsı, inci gibi
Işık Geçirgenliği	Saydam, yarı saydam
Kristal Sistemi	Monoklinik 2 / m
Sertliği	3,5 – 4 (yüzeyde daha yumuşak)
Özgül Ağırlığı	2,2 (çok hafif)
Kullanım	Kimyasal filtre, moleküler elek, kimyasal adsorban, su arıtma
Mineraller	Kalsit, aragonit, tenardit, hektorit, kuvarts apofılit, opal, kil, pirit, halit, mordenit, höylandit, sabazit, analsim, erionit, terrerit, harmotome, dasihardit, fılipsit ve çeşitli borat mineralleri
Bulunduğu Yerler	ABD, Almanya, Avusturya, Çin, Hindistan, İtalya, Japonya, Kanada, Kolombiya, Türkiye, Yeni Zelanda.

Klinoptilolit en yararlı olan doğal zeolittir. Klinoptilolit, kimyasal elek, gaz absorplayıcı, yem katkı maddesi, koku kontrol malzemesi ve su filtresi olarak içme ve akvaryum sularında kullanılmaktadır. Klinoptilolit, büyük gözenek hacmi, uçtaki sıcaklıklara dayanıklılığı, kimyasal olarak nötral ana yapısı nedeni ile yukarıdaki uygulama alanlarına uymaktadır (Çizelge 5). Klinoptilolit, amonyak ve diğer toksik gazları sudan ve havadan kolaylıkla adsorplamaktadır. Bu nedenle sağlık nedenleri veya kokudan kurtulmak amacıyla filtre görevi görmektedir. Klinoptilolit, camsı maddelerin kristal malzemelere dönüşmesi (devitrifikasyon) şeklinde, volkanik cam ve tüflerden oluşmaktadır. Camsı yapılar, sıcakta tuzlu sularla reaksiyona girince devitrifıkasyon oluşumu gerçekleşir. Klinoptilolit volkanik kayalar içinde de basalt, riliyolit ve andesit şeklinde oluşmaktadır. Derin denizlerde değişik bir sekli olan fılipsit şeklinde, çökelti halinde borat mineralleri ile birlikte oluşmaktadır.

Klinoptilolitin yapısında ikisi onlu ve sekizli Si/AlO_4 halkasından olmak üzere paralel ve biri de sekizli halkadan meydana gelen dikey yönde üç tip kanal bulunmaktadır. Bu kanallar içerisinde hidratlı

katyonlar şu yerlerde konumlandı: I - Na- ve Ca-iyonları 10 lu halka kanalları içerisinde yer almaktadır (free diameters 0.44 x 0.72 nm); II - Na- ve Ca-iyonları 8 li halka kanalları içerisinde yer almaktadır (free diameters 0.41 x 0.47 nm); III - K- iyonu 8 li halkanın dikey kanalında yer almaktadır (free diameters 0.40 x 0.55 nm); IV - Mg-iyonu 10 lu halkanın kanal merkezinde yer almaktadır (Şekil 6).



Şekil 6. Klinoptilolit yapısındaki katyon konumları

(Ünaldı ve Yıldırım, 2009)

1.5 Zeolitlerin aktivasyonu ve Modifikasyonu

Zeolit yapısındaki değişimler kontrollü olarak ısı, asit aktivitesi ve iyon değişimi yardımıyla yapılabilmektedir (Akdeniz, 1999). Modifikasyon öncesi uygulanan tekniklerle modifikasyonun verimi arttırılabilmektedir. Temel olarak ısıl aktivasyon ve asit aktivasyonu yöntemleri kullanılarak zeolit yapısı iyon değişimi ve modifikasyona hazır hale gelmektedir (İzci, 2001).

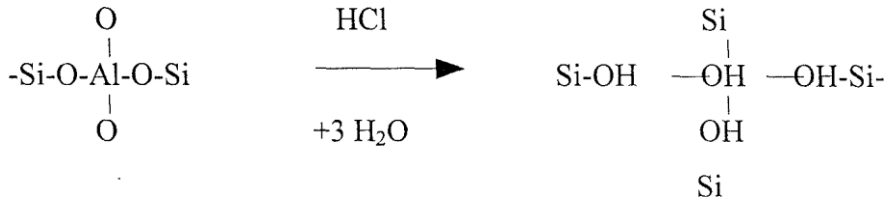
1.5.1 Asit ile aktivasyon

Asit ile aktivasyon numunelerin ısıl kararlılıklarının artmasına ve yüzey alanlarının artmasına neden olduğu için önemli görülmektedir (İzci, 2001). Asit ile killerin muamelesi H^+ iyonları ile tabakalar arasındaki değiştirilebilir katyonların yer değiştirmesi, oktahedral merkezlerin dışına Al^{+3} ve Mg^{+2} iyonlarının çıkarılması olarak tanımlanmaktadır. Burada yapıdaki silikat guruplarına hiçbir şey olmaz

iken bu şekilde asitle muamele edilmiş killerin kısmi olarak tabakalarından metaller çıkarılmaktadır. Sonuçta oluşan yapı, genişçe yüzey alanı, boşluk hacmi ve boşluk çapına sahip olur iken KDK (katyon değiştirebilme kapasitesi) ilgili kilden daha azdır (İdiz, 2008). Yüksek asit konsantrasyonunda aktivasyon işleminin zeolitin yapısında deformasyona neden olduğu bilinmektedir. Zeolit mineralleri asitli ortamda jel formatına dönüşerek deformasyona uğramaktadırlar. Zeolit yapısındaki silikatlar iki şekilde asit deformasyonuna cevap verirler. İlkinde jel oluşmaksızın çözünmeyen silika yapısı ayrılırken, ikincisinde asit uygulamasıyla jelatinsi yapı oluşur. Zeolit yapısında 1.5 den büyük bir Si/Al oranı içerdiğinden asit uygulanmasıyla yapı bozunarak sulu bir silikat oluşumuna neden olur (Akdeniz, 1999).

Zeolit gibi kil yapısında bulunan cevherlerde tabakaların arasındaki boşlukta ve yüzeyinde protonların ve koordinatif olarak doymamış katyonik merkezlerin bulunması kile Bronsted ve Lewis asitliği kazandırır. Bu özellik, zeolitin katalitik özellikleride ve adsorpsiyonunda iyileşmelere yol açar. Hammet skalasında; doğal killerin yüzey asitliği (+1.5)-(-3) arasında iken asit ile aktifleştirilmiş kilin yüzey asitliği bu skalada (-8)-(-6)'ya denk gelir.

Numunelerin asit aktivasyonunda daha çok HCl veya HNO_3 kullanılmaktadır. Kullanılan asit ile alüminyum tetrahedral yapısı oktahedral koordinasyondan değişim geçirerek aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi hidrasyona uğrar (Akdeniz, 1999).

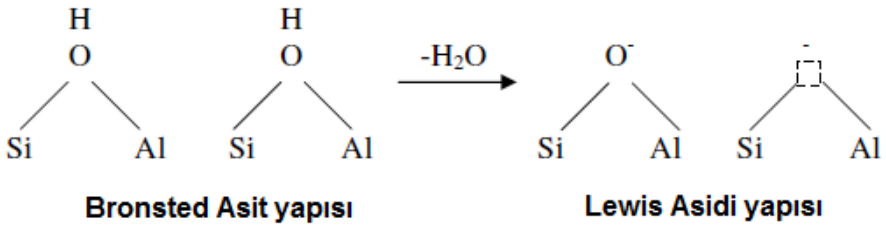


Yapıdan alüminyumun uzaklaşması ile ona bağlı olan oksijen atomlarının ortamdan ayrılmasıyla yapının stabilizasyonu bozulmaksızın gözenekler oluşur (Akdeniz, 1999).

1.5.2 Isıl Aktivasyon

Isıl aktivasyon, yapıda bulunan fiziksel olarak adsorplanmış yüzey suyu ve zeolitik suyun uzaklaştırılması işlemi olarak tanımlanmaktadır (İzci, 2001). Killere 500°C'a kadar ısıl işlem uygulandığında sırasıyla yüzey suyu, zeolitik suyu, adsorplanmış su ve eğer varsa yapıya bağlı olan kristal suyu tümüyle uzaklaşmakta ve bu duruma dehidratasyon denilmektedir. Dehidratasyonun tamamlanmasının ardından sıcaklık 900°C'a ulaşana dek kristal yapıya bağlı olan hidroksil grupları da uzaklaşmaktadır. Bu duruma da dehidroksilasyon adı verilir (Demir, 2008). Dehidroksilasyon sonrası yapı bozunması gerçekleşir. Bu bozunma esnasında termal analizde bir ekzotermik pik oluşur.

Isıl aktivasyon işlemi, istenilen miktarda numunenin fırında belirli sıcaklık ve sürelerde tutulması esasına dayanır. Isıl işlem uygulanması sonucu dehidratasyona uğrayan zeolit moleküllerinde Lewis asidi yapısı oluşmaktadır. Zeolitlerin asitliği yapıdaki Bronsted asidi bölgelerinin varlığından kaynaklanmaktadır (Polatoğlu, 2005).



Bronsted Asit yapısı **Lewis Asidi yapısı**

1.5.3 Modifikasyon ve İyon Değişimi

İyon değiştiriciler, değişebilir katyon ve anyonları taşıyan, çözünür olmayan katı maddelerdir. İyon değiştirici, bir elektrolit çözelti ile temasta iken, bu iyonlar, aynı işaretli diğer iyonların stokiyometrik olarak eşdeğer miktarı ile yer değiştirebilir. Değişebilir katyonların taşıyıcıları katyon değiştiriciler, değişebilir anyonların taşıyıcıları anyon değiştiriciler adını alır. Bazı maddelerde hem anyon, hem katyon değişimine sahip olup amfoterik iyon değiştiriciler adını alır.

İyon değişimi, birkaç istisnai durum dışında, tersinir bir işlemdir. Suyun sertliğinin giderilmesinde, bütün Na^+ iyonlarını kaybetmiş bir katyon değiştirici NaCl gibi bir sodyum tuzu çözeltisiyle rejenere edilebilir. İyon değişimi, sorpsiyonu kapsar. Her iki durumda da çözünen iyonlar katı tarafından tutulur. İyon değişimi stokiyometrik bir işlem olması dolayısıyla sorpsiyondan farklı olarak kabul edilmektedir.

İyon değişiminde, çözeltiden uzaklaşan her iyon, aynı işaretli diğer iyonik türlerin eşdeğer miktarıyla yer değiştirir. Sorpsiyonda ise, elektrolit veya elektrolit olmayan çözünen, diğer iyon türleriyle yer değiştirmeksizin tutulur. Bu fark oldukça açık olmasına karsın, pratikte bunu uygulamak oldukça zordur. Çünkü hemen hemen her iyon değişim işlemine, elektrolit sorpsiyon veya desorpsiyonu eslik eder. Bundan dolayı aktif karbon gibi sorplayıcılar iyon değiştirici olarak davranabilirler.

İyon değiştiriciler, kimyasal bağlarla veya örgü enerjisiyle bir araya getirilmiş çatıya sahiptir. Bu çatı, karşıt iyon adı verilen zıt işaretli iyonlarla dengelenen pozitif veya negatif elektriksel yük fazlalığını taşır. Karşıt iyonlar çatıda serbestçe hareket ederler ve aynı işaretli diğer iyonlarla yer değiştirebilirler. Katyon değiştiricinin çatısına, makramoleküler kristal yapılı polianyon olarak bakılabilir. Bir anyon değiştirici çatısı ise polikatyon şeklindedir.

İyon değiştirici, gözeneklerinde karşıt iyonların yüzdüğü bir sünger görüntüsü sergiler. Sünger bir çözeltiye batırıldığında, karşıt iyonlar gözenekleri terk edebilirler. Bu işlemde elektriksel nötrlüğün korunması gerekir. Süngerin elektriksel yük fazlalığı, her an, gözeneklerdeki karşıt iyonların stokiyometrik olarak eşdeğer sayısıyla dengelenmelidir. Böylece, anlık olarak, diğer bir karşıt iyon girdiğinde ve çatıdaki yükün dengelenmesi koşuluyla, karşıt iyon süngeri terk edebilir.

İyon değişim kapasitesi adı verilen bir iyon değiştiricinin karşıt iyon içeriği, çatı yükünün büyüklüğü ile verilen ve karşıt iyonun doğasına bağlı olmayan bir sabittir. İyon değiştirici çözeltiyle temasta olduğunda, gözenekler yalnızca karşıt iyonlar tarafından değil, çözücü ve çözünen tarafından da işgal edilir. Giren çözücünün artısı iyon değiştiricisinin şişmesine yol açar. Giren çözünenin artısı sorpsiyon adı verilen bir olguya neden olur. Yani gözenekler sıvısı ve değiştiricinin dışındaki çözelti şeklindeki iki sıvı faz arasında çözünenin dağılımı değişir.

Elektrolitin sorpsiyonu, iyon değiştiricinin karşıt iyon içeriğini artırır. Çatıdaki yükü dengeleyen yüklere ilaveten sorplanan karşıt iyonlar, es-iyonların eşdeğer miktarı ile bir arada bulunurlar. Es-iyon terimi, değiştirici çatısıyla aynı yük işaretli bütün hareketli iyonik türler anlamına gelmektedir. Bu nedenle, bir iyon değiştiricisinin karşıt iyon içeriği yalnızca, çatıdaki yükün büyüklüğüne değil, es-iyon içeriğine de bağlıdır. İyon değişimi stokiyometrik bir işlemdir ve kapasitesi karşıt iyonun doğasına bağlı değildir. Her iki sorunun fiziksel nedeni elektriksel nötrlük koşuludur. Burada tanımlanan iyon değişim modeli, iyon değişiminin aslında gözenek sıvısı ve dışarıdaki çözelti arasındaki karşıt iyonların istatistiksel yeniden dağılımı olduğunu göstermektedir. Yani ne çatı ne de es iyonların yer almadığı bir işlem şeklinde iyon değişimini tanımlayabiliriz.

İyon değişimi bir difüzyon işlemidir. Difüzyon hızı, karşıt iyonların mobilitesine bağlıdır. Elektriksel kuvvetler, iyonların akısını etkiler ve akıtsa sapmalar olur. İyon değişim dengesinde, iyon değiştirici ve çözeltideki karşıt iyon türlerinin konsantrasyon oranları aynı değildir. Bir iyon türünün tercih edilmesinin çeşitli nedenleri olabilir.

1- Yüklü çatı ve karşıt iyonlar arasındaki elektrostatik etkileşmeler, karşıt iyonun boyutuna ve özellikle değerliğine bağlıdır.

2- Elektrostatik kuvvetlere ilaveten iyonlar ve çevresi arasındaki diğer etkileşmelerde etkilidir.

3- Büyük karşıt iyonlar, iyon değiştiricinin dar gözeneklerine giremezler.

1.5.4 İyon değişim Kapasitesi

Bir iyon değiştiricinin kaç karşıt iyon tutabileceğinin nicel bir tanımına olanak sağladığı için bir iyon değiştiricinin en önemli özelliği iyon değişim kapasitesi dir. Toplam kapasite, iyon değiştiricinin toplam karşıt iyon sayısından elde edilir. Etkin kapasite ise seçilen koşullarda iyon değişim kolonunda yararlanılabilen kapasitedir. Kapasite değeri verildiğinde, birimler ve koşulların mutlaka belirtilmesi gerekmektedir (Dönmez, 2006; Yılmaz, 2005).

1.5.4.1.1 Toplam Katyon Değişim Kapasitesinin Tayini

Parçacık boyutu 12 mesh'den küçük olan ve ağırlığı bilinen zeolit parçaları kolona yerleştirilerek zeoliti Na formuna dönüştürmek için 2N NaCl çözeltisi kolondan geçirilir. Kolondaki artık NaCl çözeltisini atmak için, zeolit distile suyla yıkanır. Kolonda bulunan Na formundaki zeolitten, potasyum gibi başka bir iyon içeren örneğin 1N KCl çözeltisi geçirilir. Böylece zeolit K formuna dönüştürülür. Zeolitten geçirilen KCl çözeltisi bir kapta toplanarak, iyon değişimi yoluyla çözeltiye geçen, Na konsantrasyonu (C, mili eşdeğer gram/litre) tayin edilir. KCl çözeltisinin hacmi (V_{KCl}, litre) ve kolondaki zeolitin ağırlığı (Z gram) bilinirse, toplam KDK olarak bulunur.

1.5.4.1.2 Etkin Katyon Değişim Kapasitesinin Tayini

Toplam KDK, belirli bir uygulamada iyon değiştiricinin ne kadar yararlı olduğu hakkında fikir vermez. örneğin doğal zeolitin tarımsal uygulamasında zeolit, çözeltiyle asla dengeye ulaşmayabilir. Toplam KDK'den, belirli bir iyonu yapıya almak veya yapıdan uzaklaştırmak konusunda

yararlananlayız. Yapısında değiştirilebilir konumlarda Na^+, K^+ ve Ca^{+2} iyonları bulunan zeolitin temasta olduğu çözeltide NH_4^+ gibi katyonlar bulunabilir. Bu iyonlar da değişim işlemine katılarak, değiştirilebilir konumlarının bir kısmını işgal edeceklerdir. Öyleyse, NH_4^+ e ait etkin KDK, toplam KDK'nın bir kesri olacaktır. Bu nedenle etkin KDK'nın tayin edilmesi gerekir. Zeolitlerde etkin KDK'yı tayin etmek için uygun bir işlem çözeltiden zeolite geçen iyona ait, kolona giren ve çıkan çözeltilerdeki konsantrasyonlar eşit oluncaya kadar, belirli bir akış hızıyla çözelti, zeolitten geçirilmesine dayanır. Kolondan geçen çözeltinin toplam hacmi ve çıkan çözeltideki, ilgilenilen konsantrasyonu ölçülür. Kolona giren çözeltideki iyonların ilk konsantrasyonu bilinirse, bu iyona ait zeolitin etkin KDK değeri bulunur.

1.5.4.2 Katyon Adsorpsiyonu ve Değişimi

Kolloidal toprak parçacıkları fazlaca negatif elektrik yüke sahiptir. Topraklarda kolloidal kesim, asal olarak kil parçacıklarından oluşdu. Fakat fazla miktarda organik madde de toprağın kolloidal kesiminin önemli bir parçasıdır. toprağın kil parçacıkları belirli kristal yapıya sahip, kolloidal büyüklük sınırları içinde (1-1 Omp. arasında) asal olarak alümino-silikatlardan oluşdu. Kil minerallerinin yüzeylerindeki negatif yük, kristal ünitelerindeki üç değerlikli Al katyonların iki değerlikli Si katyonlarıyla es yer değiştirmesi sonucu oluşur. Kristal özelliklerine göre, toprakta kaolinit, montmorillonit ve ilit (veya hidratlanmış mika) şeklinde üç grup kil mineralleri bulundu.

Kolloidal kil parçacıklarında eksi yüklere katyonlar bağlanır ve kil parçacıkların yüzeylerinde adsorbe edilmekle kalmazlar, parçacıkların kristal üniteleri arasına da girerler. Topraklarda kil parçacıkları ile organik kökenli kolloidal parçacıklar üzerine mineral elementler Ca^{+2} , Mg^{+2}, K^+ , Na^+ ve H^+ seklinde bağlanırlar. Kolloidal parçacıklar üzerinde adsorbe edilen katyonlarla başka katyonlarla yer değiştirebilir. Bu işlem toprağın katı ve sıvı fazı arasında cereyan eder ki buna “katyon değişimi” denir. Katyon değişimindeki güç, katyonların adsorpsiyon gücüne bağlıdır.

Öyle ki birleşme değerleri arttıkça katyonların tutulma gücü artar. Örneğin, üç değerlikli katyonlar iki değerlikli katyonlardan daha büyük güçle tutunur. Zayıf bir şekilde tutulan iyonlarda adsorbe edilen katyonlar kolaylıkla yer değiştirirler. O nedenle belli bir katyonun yer değiştirme gücü bağlanma gücü bağlanma gücü ile yakından ilgilidir.

Yer değiştirme yönünden katyonlar Hofmeister tarafından şu şekilde sıralandı:

$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+ < Mg^{+2} < Ca^{+2} < Sr^{+2} < Ba^{+2}$

(Yer değiştirme Güçlerine bağlı olarak artar ve hidrotasyon derecelerine bağlı olarak azalır).

Bir katyonun bir başka katyonla yer değiştirme gücü yalnızca ele alınan katyonların çeşidine değil iyonların yoğunluklarına ya da daha doğru olarak iyonların aktivitelerine bağlıdır.

Bir katyonun başka bir katyonla yer değiştirmesi üzerine artan katyon aktivitesinin etkisi basit bir sistemde örnek olarak gösterilebilir. Bu durum tek bir katyonla değişim alanları doldurmuş kolloidal parçacığın, yoğunluğu yüksek başka bir katyon içeren çözelti içerisine konulmasıyla gerçekleştirilebilir. örneğin değişim alanları K^+ ile tamamen dolmuş bir kolloid, Ca^{+2} içeren bir çözeltiye konulursa Ca^{+2}, K^+ ile yer değiştirir ve K^+'un yerine Ca^{+2} adsorbe edilir. K^+ desorpsiyona uğrar (Yılmaz, 2005).

1.5.4.3 Anyon Adsorpsiyonu ve Değişimi

Topraklarda katyon değişiminin bitkilere besin maddeleri sağlamasındaki öneminin belirlenmesi ve geniş ölçüde araştırılmış olmasına karşılık, kolloidler üzerinde anyon değişimine daha az önem verildı. Anyon değişiminin katyon değişiminden çok daha küçük ölçülerde meydana geldiğine karar verildı. Her ne kadar normal koşullarda toprak kolloidleri negatif yüklü ise de koloidal parçacıklar üzerinde anyonların adsorbe edildiği alanlar mevcuttur. Kolloidal parçacıkların pozitif edildiği az da olsa pozitif elektrik yüklü alanlar da bulunur. Böyle pozitif yüklü alanlar kil minerallerinin kenarlarında ve özellikle Fe ve Al sulu oksitlerinin yüzeylerinde yer alır. Anyonlardan Cl^-, SO^{-2} , HCO_3^-, $H_2PO_4^-$, NO_3^- , ve OH toprakta bulunan asal anyonlardır. $H_2PO_4^-$ anyonu hariç ötekileri topraktan kolayca yıkanarak gider. Fosfat ise çoğunlukla topraklarda çözeltiden tamamı ile adsorbe edilip alınır. Bu durum önemli bir bitki besin maddesi olan fosforun yararlılığı açısından son derece önem taşımaktadır.

Toprakta bitkiye yarayışlı şekilde bulunan fosfatlar, kil minerallerinin, Fe ve Al'un sulu oksitlerinin, karbonhidratları ve hatta apatitlerin yüzeyleride adsorbe edilir. Adsorbe edilen fosfatlar toprak çözeltisindeki fosfatlarla sürekli denge içerisindedir (Ergene, 1987; Kaçar, 1984).

1.6 Adsorpsiyon

Uygulama alanına bağlı olarak farklı şekillerde tarif edilebilen adsorpsiyon, genel olarak, absorpsiyon olayından farklı olarak bir maddenin diğer bir maddenin yüzeyinde tutulması olayı olarak tanımlanabilir. Bir başka deyişle; adsorpsiyon, akışkan fazda çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin adsorban adı verilen maddelerin kapiler yüzeylerinde toplanmasıdır. Adsorpsiyon olayı maddenin ara yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir ve ara yüzeyde bir birikme olur. Derişimin artması halindekine "pozitif" ve azalması halindekine "negatif adsorpsiyon" denir. Çözünmüş maddenin adsorpsiyonu iki şekilde gerçekleşebilir.

Adsorpsiyon, yüzey gerilimindeki değişiklikten veya elektrostatik kuvvetlerden meydana gelebilir. Çözelti içinde bulunan maddenin yüzeydeki ve sıvının içindeki dağılımı farklıdır. Gibbs'e göre, yüzey gerilimini azaltan maddelerin, ara yüzeydeki derişimleri sıvı içindekinden daha fazla; yüzey gerilimini artıran maddelerin ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir.

Çizelge 6. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki önemli farklar

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorban	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorplanan	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar	Bazı kimyasak reaktif maddeler, çözünmüş katılar
Sıcaklık sınırı	Düşük sıcaklık	Genellikle yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Hız	Çok hızlı	Sıcaklığa bağlı olarak değişir
Geri dönüşüm (desorpsiyon)	Yüksek geri dönüşüm	Genelde geri dönüşümsüz
Bağ kuvvetleri	Moleküller arasında	Moleküller içinde
Entalpi etkisi	Daima ekzotermik, yoğunlaşma mertebesinde	Çoğunlukla ekzotermik, reaksiyon ısıları mertebesinde
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutu tayini için	Yüzey-reaksiyon kinetiklerinin ifadesi ve aktif merkez oranının tayini için

Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyonda kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile temas halinde olursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının pozitif, diğer tarafının negatif yüklenerek yük ayrılmasına neden olur. Fazlardan birisi katı diğeri sıvı ise birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını tayin eder. Buna göre birçok katı, su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanır.

Adsorpsiyon işlemleri kimya, biyokimya ve petrol endüstrisinde saflaştırma (eser miktardaki safsızlıkların uzaklaştırılması) ve yığın ayırma işlemlerinde yaygın olarak kullanılır. Hava veya diğer gazlardan nemin uzaklaştırılması, bazı endüstriyel gazlardan ve sudan safsızlık ve kokunun giderilmesi, hidrokarbon gazların fraksiyonu, şeker çözeltilerinden ve petrol ürünlerinden renk giderilmesi, gazalinden çözünmüş nemin uzaklaştırılması adsorpsiyonun sanayide kullanıldığı alanlardan sadece birkaçıdır. Adsorpsiyon işlemlerinde, gaz-katı veya sıvı-katı iki faz reaktörleri olarak dolgulu kolonlar kullanılabilmektedir (Baran, 2012).

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen farklı adsorpsiyon çeşitleri tanımlanmaktadır (Dönmez, 2006).

1.6.1 Adsorpsiyon Türleri

1.6.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Moleküller arası Van Der Waals kuvvetleri etkisi ile gaz moleküllerinin birden fazla molekül tabakası olarak katı yüzeyde tutulması olayı fiziksel adsorpsiyondur. Katı ile gaz molekülleri arasındaki çekim kuvveti gaz moleküllerinin kendi aralarındaki çekim kuvvetinden büyükse, katı yüzeyindeki gözeneklerde gaz yoğunlaşır. Katı maddeler çözelti içindeki çözünen maddeleri de adsorbe edebilirler. Genellikle adsorplanan madde, katının kristal yapısına nüfuz etmez, yüzeyinde tutulur. Düzgün bir yüzey üzerinde adsorplanan tabaka, birkaç molekül kalınlığından daha fazla değildir. Ancak, gözenekli bir katının kapilerlerinde bu yüzey adsorpsiyonuna ek olarak kapiler yoğunlaşma olayı da gerçekleştiği için adsorplanan toplam miktar, düz yüzeylere kıyasla önemli miktarda artar. Süreç, yoğunlaşma olayı gibi tersinir ve ekzotermiktir (2-20 kJ/mol).

Ekonomik sistemlerde adsorbanın, gazın veya adsorban katının tekrar kazanılmasında tersinirlik varsayımından yararlanılmaktadır. Sıcaklık artırılarak veya basınç düşürülerek tekrar ayrılma (desorpsiyon) sağlanır. Tersinir karakterinden dolayı kullanılmış adsorbanler rejenere edilerek yeniden kullanılabilir.

1.6.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)

Adsorplanan madde ile adsorban yüzeyi arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorban ile adsorban arasında kimyasal adsorpsiyonda kimyasal reaksiyon ısıları düzeyinde enerji açığa çıkar. Çıkan ısı, fiziksel adsorpsiyondan 10-20 kat fazladır (20-400 kJ/mol) (Çizelge 6). Kimyasal adsorpsiyona maruz kalan bir molekülün aktivitesi, bu ısı nedeniyle

artar. Dolayısıyla, diğer bir bileşen ile gaz fazındaki reaksiyonunda gerekli olan aktivasyon enerjisinde reaksiyon gerçekleşebilir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle sıcaklıkla değişmektedir; buna "aktif kemisorpsiyon" da denilir. Kimyasal adsorpsiyonda katı adsorban üzerine gaz fazından gelen adsorban, bir molekül tabakası şeklinde yapışabilmektedir. Kemisorpsiyon genellikle tersinmez süreçlerdir. Bu nedenle kemisorpsiyon daha ziyade katalitik etkinin önemli olduğu süreçler için kullanılmaktadır.

1.6.1.3 İyonik Adsorpsiyon

Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutulur. Çoğu adsorpsiyon olayında bu üçü birlikte veya ardı ardına görülür. Biyosorpsiyon olarak tanımlanan biyolojik adsorpsiyon da böyle bir adsorpsiyon olayıdır. Metal iyonlarının sulu çözeltiden biyokütle tarafından uzaklaştırılmasına "Biyosorpsiyon" denir. Biyosorpsiyon kinetiği iki basamakta incelenir: Birinci basamak mikroorganizma ile metal arasında çok kısa sürede dengenin kurulduğu fiziksel adsorpsiyon (pasif adsorpsiyon) veya iyon değişimidir. İkinci basamak ise; metabolik aktiviteye bağlı olarak oluşan kimyasal adsorpsiyondur. Metal iyonları biyosorpsiyonu; adsorpsiyon, komplex oluşturma, iyon değiştirme şeklinde gerçekleşmektedir.

Mikroorganizmaların gözenekli cam ve silika jel gibi katı bir destek tarafından tutulmasına "immobilizasyon"denir. İmmobilize mikroorganizmaların kullanım süresi serbest hücrelere göre daha uzundur. Ayrıca, immobilize mikroorganizmaların aktivitesi ve spesifikliği de serbest hücrelere göre daha üstündür. Bu nedenle, son zamanlarda yapılan eser element tayini çalışmaları immobilize mikroorganizmalar üzerine yoğunlaşdı.

Bazı mikroorganizmaların sulu çözeltiden metal iyonlarını adsorplama yeteneğine sahip olduğu bulundu. Suda yaşayan alg, bakteri ve maya türü gibi pek çok mikroorganizmanın ağır metalleri seçimli olarak biriktirdiği gözlendı.

1.6.1.4 Biyolojik Adsorpsiyon

Atık sudan metal iyonları gibi kirleticilerin uzaklaştırılması için bakteri kullanımı önceden beri kullanılan yöntemler arasındadır. Son yıllarda önem kazanan biyolojik adsorpsiyon işleminin mekanizması tam olarak açıklanamadı. Biyolojik adsorpsiyonda, bir inert maddenin üzerinde mikroorganizmanın taşınmasına bağlı olarak hem fiziksel adsorpsiyon hem de biyolojik bozunma birlikte gerçekleşmektedir. İnert madde üzerinde mikroorganizmanın taşınması adsorpsiyonu hızlandırmakta ve işlemin sürekliliğini sağlamaktadır. İnert maddeler, adsorplama esnasında taşınan mikroorganizmayı toksik maddelerin etkisinden korurken, ayrıca toksik maddenin biyodegradasyonu için gerekli ortamı sağlamaktadırlar.

Biyolojik adsorpsiyon için mikroorganizmayı taşıyan özel katılar adsorban, çözünmüş maddeler adsorplanan olarak tanımlanabilirken sıcaklık sınırı ve adsorpsiyon ısısı mikroorganizmaya bağlı olarak değişmektedir.

1.6.2 Adsorpsiyonu Etkileyen Temel Faktörler

Adsorpsiyon işleminin verimini etkileyen temel faktörler adsorban maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri, adsorban maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri ve adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın karakteristiğidir. Bu ana başlıklar aşağıdaki biçimde özetlenebilir:

1.Adsorbanın özellikleri

a. Parçacık büyüklüğü (Yüzey alanı)

b. Gözeneklerin yapısı ve gözenek büyüklüğünün dağılımı

c. Adsorbanın miktarı ve yüzey özellikleri

2.Adsorbanın özellikleri

a. Sıvı içerisindeki çözünürlüğü

b. Moleküler büyüklüğü

c. Moleküler yapısı

d. Sıvı içindeki derişimi

3.Ortamın özellikleri

a. Sıcaklık

b. pH

c. Zaman

d. Ortamdaki diğer çözünmüş maddeler

Bu Faktörlerden Başlıcaları Şu Şekilde Açıklanabilir:

pH Etkisi: Ortam pH'ı birçok sebepten dolayı, adsorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Hidrojen ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenmektedir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma dereceleri, adsorpsiyonu etkilemekte ve adsorpsiyon işleminde farklı iyonların farklı pH değerlerinde adsorplama kapasiteleri farklı olmaktadır. Katyonik metal iyonlarının adsorplanması ancak özel pH değerlerinde önemli olurken, anyonik iyonların adsorpsiyonu ise daha ziyade düşük pH değerlerinde gerçekleşmektedir.

Sıcaklık Etkisi: Adsorpsiyon işleminde sıcaklık çok önemli bir ölçüt olup adsorpsiyonun da tipini karakterize etmektedir. Adsorpsiyon işlemi genellikle ekzotermik karakterde olduğu için adsorpsiyonun büyüklüğü azalan sıcaklık ile genellikle artmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon için, entalpideki değişimlerin yoğunlaşma veya kristalizasyon reaksiyonları derecesinde olduğu bilinmektedir. Bu nedenle sıcaklıktaki küçük değişimlerin, adsorpsiyon işleminde anlamlı bir değişim oluşturmayacağı söylenebilmektedir.

Adsorbanin Özellikleri: Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğundan, adsorpsiyonun büyüklüğü, spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbanin geniş yüzey alanına, gözenek hacmine, belirli bir gözenek dağılımına sahip olması, parçacıklı bir yapıda olması istenmekte ve adsorbanin parçacık boyutunun azalması ile adsorplama kapasitesinin arttığı bilinmektedir.

Adsorplanan Madde ve Çözücünün Özellikleri: Çözünmüş madde çözücü sistemine ne kadar kuvvetle bağlanmışsa, yani hidrofobik özellikleri ne kadar zayıf ise, yüze tutunma eğilimi o kadar az olmaktadır. İnorganik bileşikler genellikle hidrofilik yapılarından dolayı az, hidrofobik maddeler tercihli olarak daha çok adsorplanmaktadırlar. Bir diğer faktör ise polaritedir. Polar bir çözünen daha

polar ortamı tercih etmektedir. Dolayısıyla polar bir çözünen, daha iyi adsorplanmaktadır. Bunun dışında, adsorpsiyon hızı ayrıca çözelti fazındaki adsorplanan madde konsantrasyonu ile de orantılı olmaktadır.

1.6.3 Adsorplayıcı Katılar

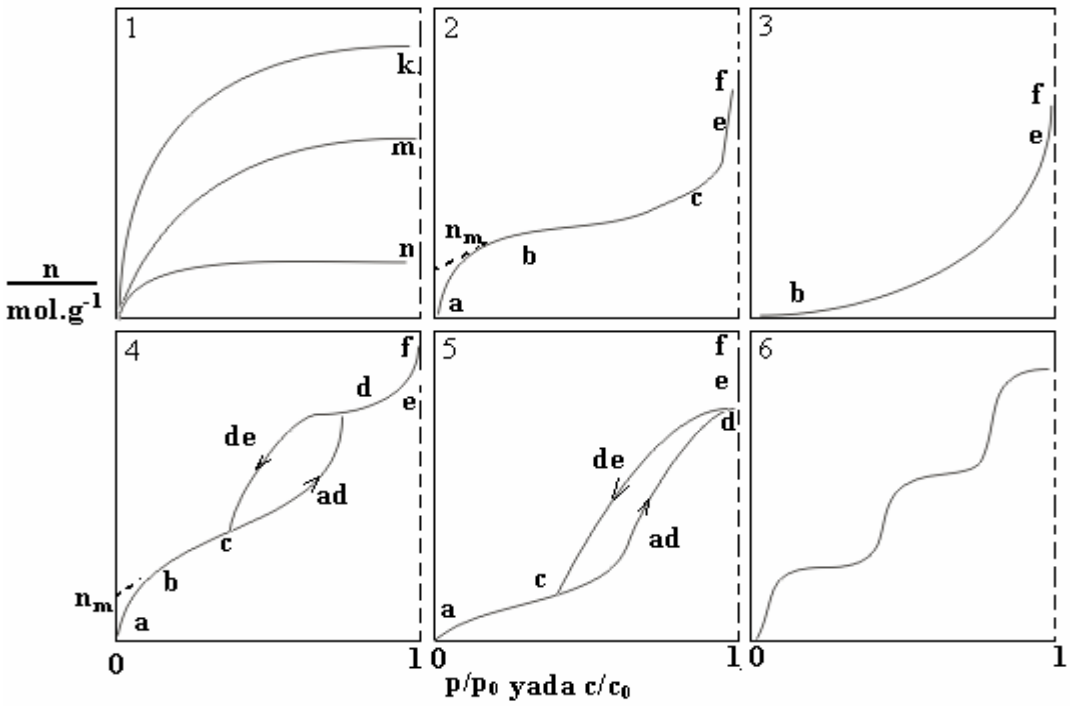
Metaller ve kristaller dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katıları kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde; yapay katıları ise aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), silika jeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralayabiliriz.

Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran bir gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek adı verilir. Doğadaki gözeneklerin boyutu bir mağara ile bir atom büyüklüğü arasında değişmektedir. Genişliği 2 nm'den küçük olanlara mikrogözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezogözenek, 50 nm'den büyük olanlara ise makrogözenek adı verildı. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir.

Gözenekler küçüldüğünde duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanı da artacaktır. Bir başka deyişle, özgül yüzey alanının büyüklüğü özgül gözenek hacminin büyüklüğünden çok gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının gözenek boyut dağılımı denir.

1.6.4 Adsorpsiyon izotermleri

Adsorplayan ve adsorplanan ile birlikte sıcaklığın sabit tutulduğu durumlarda, gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınca ve çözeltiden adsorpsiyon ise, yalnızca derişime bağlıdır. Bu durumda, adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izotermi denir (Şekil 7).



Şekil 7. Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi

1. Monomoleküler (yani tek tabakalı) adsorpsiyon izotermleri k ve n eğrilerine benzemektedir. Ayrıca mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi, k eğrisi ve makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise n eğrisi ile uyumludur. Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tamamıyla dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Aynı şekilde, adsorplanma gücü düşük olan makro gözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır. Çözeltilerden adsorpsiyon izotermleri k, n ve m eğrilerinden birine uyar.

2. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı, yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermleri bu eğriye uyar. İzotermin "ab" parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, "bc" parçası boyunca, çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma gözlenmektedir. İzotermin "b" noktasından sonraki doğrusal kısmının uzantısından "Q_m" tek tabaka kapasitesi belirlenebilir. "ef" boyunca doygunluk noktasına gelindiği için adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halde sistemden ayrılır.

3. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu gözlenen adsorpsiyon izotermleri bu eğriye uyar. Adsorplama gücü çok düşük olan katılarda bu tip izotermlere rastlanmaktadır.

4. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermleri bu eğriye uyar. Şekil 7'den görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerezisi denir. "ab" parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, "bc" parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, "cd" parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma gerçekleşmektedir. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler "de" boyunca dolmakta ve "ef" boyunca adsorplanan madde yığın olarak

sistemden ayrılmaktadır. Genellikle mikro ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermleri bu tipe uymaktadır. "Q_m" tek tabaka kapasitesi, izotermin b noktasındaki doğrusal kısımdan bulunabilir.
5. Birinci tabakasının adsorpsiyon ısısı, yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşması çok olduğu gözlenen adsorpsiyon izotermleri bu eğriye uyar. İzotermin "ac" parçası boyunca yüzey tek ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra "cd" boyunca kılcal yoğunlaşma meydana gelmektedir. Adsorplanma gücü düşük olan mezo gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermleri bu tipe benzemektedir.
6. Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermleri bu tipe benzemektedir.

Çözeltiden adsorpsiyonla elde edilen deneysel verileri yorumlamak için sıklıkla kullanılan izotermler Freundlich ve Langmuir izotermleridir.

1.6.4.1 Langmuir İzotermi

Bu izoterm, Irving Langmuir tarafından kimyasal bir reaksiyonun meydana geldiği adsorpsiyon durumlarını şu varsayımları yaparak geliştirdi:

- Adsorpsiyon yüzeyde tek bir tabaka (mono moleküler) üzerinde gerçekleşir
- Adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir yani belli bir zaman aralığında adsorplanan madde miktarı katı yüzeyden ayrılan madde miktarına eşittir.
- Adsorpsiyon hızı, sıvının konsantrasyonu ve katının örtülmemiş yüzeyiyle orantılıdır.
- Adsorbanın bütün yüzeyi adsorpsiyon için aynı aktiviteye sahip kabul edilir, aslında yüzeyde bazı alanlar aktif olup ortalama aktivite kullanılır.
- Adsorplanan moleküller arasında girişim yoktur.
- Adsorplanmış moleküller dissosiye değildirler, bu durumda teori genelleştirilebilir.

Adsorbanın toplam yüzeyi S, herhangi bir anda moleküller tarafından örtülen yüzey kesri θ ile gösterilirse serbest yüzey (1- θ)S olur. Kinetik teoriye göre birim yüzeye çarpan moleküllerin hızı konsantrasyonu ile orantılıdır. Böylelikle moleküllerin yüzeyde adsorpsiyon hızı çözelti konsantrasyonu ve serbest yüzey ile orantılı olur. Eğer çözeltinin konsantrasyonu C, adsorpsiyon ve desorpsiyon orantı katsayıları k_1 ve k_2 şeklinde ifade edilecek olursa dt zamanında

$k_1C\ (1-\theta)\ Sdt = k_2\theta Sdt$

$\theta = k_1C / k_2 + k_1C = K_LC /1 + K_LC$

olur. Burada $K_L = k_1 /k_2$ 2 dir. Adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı
(Qe) örtülen yüzey kesri ile orantılıdır.
$Qe = k\theta = kK_LC / 1 + K_LC$

$Qe = Q_{ML}C / 1 + K_LC$

Burada $Q_{ML} = kK_L$

Eşitlik, Langmuir adsorpsiyon izoterm eşitliğindedir, K_L ve Q_{ML} incelenen sisteme ait sabitler olup deneysel olarak tayin edilirler. Son eşitlik aşağıdaki gibi yazılabilir:

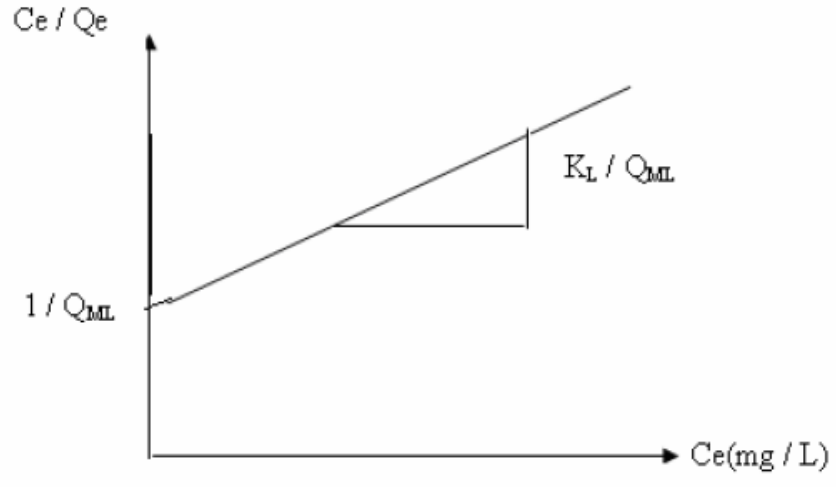
$$Ce/ Qe = Ce /(X/ M) = 1/Q_{ML} + (K_L /Q_{ML}) . Ce$$

Q_{ML} ve K_L sabitleri, Ce 'ye karşı Ce / Qe grafiğindeki doğrunun ordinatı kestiği nokta ve eğimden bulunur.

$$C_e/ q_e = C_e/q_s+1/q_s\ b$$

şeklinde verilebilir. Burada, C_e: Maddenin çözeltideki denge derişimi ($mg.L^{-1}$), q_e: Adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı ($mg.g^{-1}$ q_s: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi ($mg.g^{-1}$), b: Langmuir sabitidir. ($L.mg^{-1}$)

Çizilen grafikte elde edilen doğrunun eğimi 1/Qe ve kesim noktası 1/Qe.b değerlerini verir. Langmuir sabiti, b'nin düşük bir değere sahip olması adsorbanın adsorblanan maddeye karşı ilgisinin yüksek olduğunu gösterir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, qs adsorban yüzeyinde yer alan ve adsorpsiyonun gerçekleşebileceği bağlanma bölgelerinin toplam sayısını ifade eder. Adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı, qe ise katı yüzeyinde bulunan ve adsorplanan madde tarafından işgal edilen bağlanma bölgelerinin sayısını verir. Şekil 8'de Langmuir adsorpsiyon izotermi gösterildı (Cebe, 2009; Dinçyürek, 2006).



Şekil 8. Langmuir İzotermi eğrisi

1.6.4.2 Freundlich İzotermi

Adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı başlangıçta hızla artarken daha sonra katı yüzeyinin gaz molekülleriyle dolmasıyla daha yavaş artış gösterir. Bu değişmeyi göstermek için Freundlich adsorpsiyon izotermi aşağıdaki formül ile ifade edilir.

$$X / m = K_f\, C_e\, 1/n$$

Burada; X / m = birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan adsorban miktarı (mg / g)

C_e = Adsorpsiyon sonrası çözeltideki adsorban miktarının denge derişimi (mg/L)

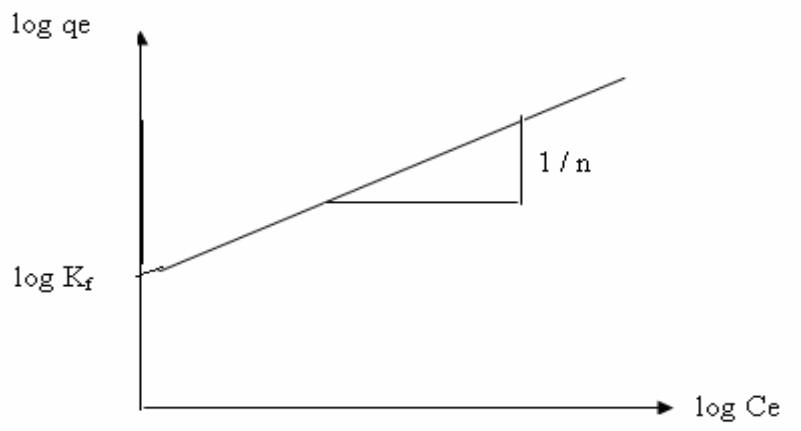
K_f: Adsorpsiyonun kesin bir işaretidir. Adsorplanan ile adsorban arasındaki ilişkinin gücünü gösterir [(mg/g) (L/mg)1/n]. K' nın yüksek değerleri adsorban ile adsorplanan maddenin birbirlerine yakınlığının oldukça yüksek olduğunun göstergesidir.

n: Adsorpsiyon yoğunluğunun bir ifadesidir. 1/n değeri, heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, 1/n değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası log K' yı ve eğimi de 1/n' i vermektedir.

Freundlich izotermindeki eşitlik lineerleştirilirse;

$$\log (x/m) = \log Kf + (1/n) \log Ce$$

eşitliği elde edilmiş olur. Şekil 9'te Freundlich adsorpsiyon izotermi gösterildı (Dinçyürek, 2006; Dönmez, 2006; Cebe, 2009).



Şekil 9. Freundlich İzotermi eğrisi

1.6.4.3 Brunauer-Emmet-Teller (BET) İzotermi

Bu adsorpsiyon izotermi Brunauer, Emet ve Teller tarafından tek tabakalı Langmuir işlemlerinin genelleştirilmesiyle, multimoleküler adsorpsiyon için adsorpsiyon eşitlikleri elde etmişlerdir. Bu izoterm aşağıdaki varsayımları kabul eder:

Adsorbanın yüzeyi mono moleküler bir tabaka tarafından kaplanmadan önce bir takım multimoleküler tabakalar oluşur. Adsorpsiyon dengesi gerçekleştiğinde tabaklardan her biri için bir denge hali oluşur. Birinci tabaka dışında, bağ enerjisinin sorumlu kuvvetleri gazın sıvılaştırılmasındaki kuvvetlerin aynısıdır. Bu varsayımlardan hareketle aşağıdaki bağıntı yazılabilir;

$$V = V_m c p / (p_0 - p) [1 + (c - 1) (p / p_0)]$$

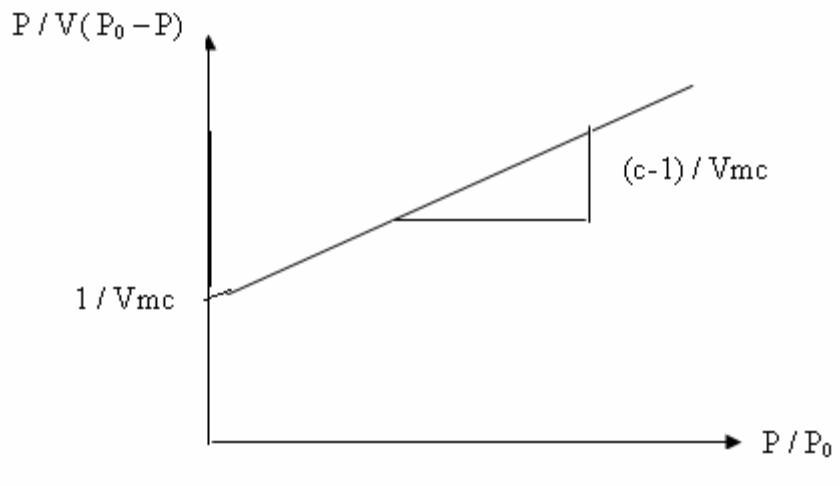
Burada; V, p basıncında ve T sıcaklığında Adsorplanmış olan gazın hacmi; P_0, T sıcaklığında Adsorbanın buhar basıncı; Vm, yüzey mono moleküllerin bir tabaka ile kaplandığında Adsorplanmış gaz hacmi; c sıcaklığa bağlı bir sabit olup şöyle yazılır;

$C = e\ (E_1 - E_L\ ) / RT$

Burada; E_1, birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı, E_L'de gazın sıvılaşma ısısıdır.
BET izoterm bağıntısındaki terimler düzenlenerek yeniden yazılırsa;

$P / V\ (\ p_0 - p\ ) = 1 /Vmc + c-1 / Vmc\ p / p_0$

Burada; $P / V\ (p_0-p)$ ye karşılık P / P_0 grafiği çizilirse kesme noktası 1/Vmc ve eğimi (c–1) /Vmc noktaları verir. Şekil 10'te BET adsorpsiyon izotermi gösterildı (Carrete ve diğerleri, 2011; Gelb ve Gubbins, 1998).



Şekil 10. BET İzotermi eğrisi

1.6.5 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Adsorpsiyon kinetiğinin irdelenmesi adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır (Abalı ve diğerleri, 1997; Ho ve McKay, 1999). Bir çözeltide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır (Sawyer ve McCarty, 1978; Chu ve Chen, 2002; Keskinkan ve diğerleri, 2003).

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (*bulk solution transport*). Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.

2. Film tabakasına gelen adsorbat buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler (*sınır tabakası difüzyonu*) (*film mass transfer/boundary layer diffusion*).

3. Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorbsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (*parçacık içi difüzyon*) (*intraparticle diffusion*).

4. En son olarak da adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (sorpsiyon).

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci 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 basmak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir (Başıbüyük ve Forster, 2003; Chu ve Chen, 2002; Keskinkan ve diğerleri, 2003). Sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, parçacık içi difüzyon ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın parçacık içi difüzyon olduğunu söylenebilir (Başıbüyük ve Forster, 2003). Sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında etkili olmaktadır, ama parçacık içi difüzyon ise daha uzun zaman almaktadır. Bu nedenle parçacık içi difüzyonun hız belirleyici ana basamak olduğu bildirilmektedir (Başıbüyük ve Forster, 2003; Keskinkan ve diğerleri, 2003).

Adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında sınır tabakası difüzyonunun etkisinin olup olmadığını anlamak için -log Ct/C_0 değerinin zamana (ilk 5-10 dakikalık kısım için) karşı grafiği çıkartılır. Meydana gelen eğrinin doğrusallığı ne kadar bire yakınsa sınır tabakası difüzyonunun etkisinin o kadar önemli olduğu söylenebilir. Adsorpsiyon işlemine parçacık içi difüzyonunun etkisinin bulunması için ise qt değerinin zamanın karekköüne karşı grafiği çıkartılarak anlaşılır. Eğim hız sabitini verecektir (Waranusantigul ve diğerleri, 2003).

$-k_t = 2.303 \log C_t/C_0$

C_t: Her bir temas zamanında çözeltide kalan adsorbat derişimi (mg/L).
C_0: Başlangıçtaki adsorbat derişimi (mg/L)
k: Sınır tabakası difüzyonu sabiti (zaman^{-1})

$k_p = q_t/t^{0.5}$

q_t: t zamanında birim adsorban üzerine adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)
t: zaman (dakika)
k_p: Parçacık içi difüzyon hız sabiti (mg/g dakika0.5)
Adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler şunlardır (Şahan, 2007):
Birinci derece Lagergren eşitliği:

$$\log \frac{(q_e - q_t)}{q_e} = -\frac{k_{1,ad} t}{2.303}$$

Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği:

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_{2,ad} q_{eq}^2}\right] + \frac{1}{q_{eq}} t$$

İkinci dereceden hız eşitliği:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt$$

$k_{1,ad}$: Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (dakika^{-1})
$k_{2,ad}$: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)
k : İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)
q_e: Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)
q_{eq}: Hesaplanan, adsorbe edilen madde miktarı (mg/g)
q_t: Herhangi bir zamandaki adsorbe edilmiş olan madde miktarı (mg/g)
log(qe-qt), t/qt ve 1/(qe-qt) değerlerinin t değerine karşı ayrı ayrı grafiğe konulmalarıyla k1,ad, k2,ad ve k değerleri hesaplanır. Deneylerden elde edilen veriler, grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur.

1.6.6 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonda adsorbat, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun kendiliğinden olması için aşağıdaki denklemde ΔH° ve ΔG° değerlerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir (Tünay ve Kabdaşlı, 1996; Nollet ve diğerleri, 2003; Dakiky ve diğerleri, 2002).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

ΔG^0: Serbest enerji değişimi, Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)
ΔH^0: Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS^0: Entropi değişimi (kJ/mol K)
T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibss serbest enerjisini bulmak için öncelikle denge sabiti olan K_c Eşitlik.1.22 yardımı ile hesaplanır. (Dakiky ve diğerleri, 2002; Nollet ve diğerleri, 2003; Aksu, 2002).

$K_c = C_a/C_e$

K_c: Denge sabiti

C_a: Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/L)

C_e: Çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

Denklem 1.18 yardımı ile bulunan Kc'nin Ce'ye karşı grafiğe geçirilmesi ile bulunan K_c^0 Denklem 1.23'e yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibss serbest enerjisi bulunur (Dakiky ve diğerleri, 2002; Nollet ve diğerleri, 2003).

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c^0$$

$$\ln K_c^0 = \frac{\Delta S^0 - \Delta H^0}{R} \times \frac{1}{T}$$

R: Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

Denklem 1.24 kullanılarak, $\ln K_c^0$ değerinin 1/T değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğimi ve kesim noktası ile ΔH^0 ve ΔS^0 hesaplanmaktadır (Nollet ve diğerleri, 2003). ΔH^0'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG^0'nin negatif değerleri adsorpsiyonun spontane (ekzotermik) olduğunu göstermektedir. Diğer bir değişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibss serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS^0'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışını göstermektedir.

1.6.7 Taguchi Fraksiyonel Tasarım Metodu

Taguchi metodu ürün imalatında kullanılan kalite geliştirimi için Genichi Taguchi tarafından önerilen istatistiksel bir metoddur. Taguchi'nin önerdiği temel makaleler:

- Taguchi'nin kayıp fonksiyonu
- Off-line kalite kontrol
- Deneysel tasarım

Klasik deney tasarım yöntemlerinin kullanımı endüstriyel şartlar altında verimli olamamaktadır. Sistemi etkileyen faktörlerin sayısı arttıkça gerekli olan deney sayısı da hızlı bir şekilde artmakta, maliyetler yükselmekte, uygulamalar zorlaşmaktadır. Böyle durumlarda kesirli faktöriyel tasarım olan Taguchi Metodu (T.M.) uygulanması daha verimli ve kolay olacaktır. Karar vermeyi gerektiren birçok durumda da T.M. başarı ile uygulanabilmektedir (Abalı ve diğerleri, 2006).

Genichi Taguchi, kendi adıyla anılan yaklaşımı ile deneylerin gerçekleştirilmesi ve değerlendirilmesindeki verimliliği arttıracak bir çözüm getirdi (Ross, 1996). Böylece deney öncesi yapılan çalışmalar sonucunda deney sayılarında önemli derecede azalma gözlendı.

Taguchi yönteminin esas amacı; hedef değer etrafındaki değişkenliğin azaltılmasıdır. Temeli deney tasarıma dayanmaktadır. Bu yöntem, kesirli faktöriyel deney tasarımı yöntemine, robust tasarım ve

ortogonal diziler gibi kavramları eklemektedir. Taguchi Deney Tasarımı yönteminde elde edilen deney sonuçları Sinyal/gürültü (S/N) oranına çevrilerek değerlendirilmektedir. Sinyal/Gürültü oranı değeri küçük olan değer iyi, büyük olan değer iyi, nominal değer iyi olarak kalite değerlerinin hedeflendiği değere göre farklı şekillerde hesaplanır ve analiz edilir (Beşe ve diğerleri, 2010; Taylan, 2009).

Diğer önemli bir nokta ise deney tasarımının dengeli olmasıdır, yani faktörlerin birbirinden bağımsız olarak değerlendirebilmesini sağlaması ve bunun içinde tasarımda faktörlerin farklı seviyeleri için her test edilen şart altında eşit sayıda örnekleme yapılmasıdır. Taguchi'nin standart tasarımları bu sistem üzerine kuruldu (Ross, 1996).

Taguchi Deney Tasarımı tekniğine göre yapılacak bir çalışmada izlenecek adımlar aşağıdaki şekildedir (Yang ve Tarng, 1998):

1. Faktörlerin seçimi ve aralarındaki etkileşimlerin değerlendirilmesi (beyin fırtınası, akış diyagramı, sebep sonuç diyagramı gibi metotlar kullanarak).
2. Faktörlerin seviyelerinin belirlenmesi.
3. Doğru dengeli tasarımın seçimi.
4. Faktörlerin ve/veya aralarındaki etkileşimlerin dengeli deney düzenindeki kolonlarla eşleştirilmesi.
5. Deneylerin daha önceki adımlarda planlanan şekilde gerçekleştirilmesi yani testlerin yapılması.
6. Sonuçların analizi.
7. Doğrulama deneyinin veya deneylerinin yapılması.

Bu adımların izlenmesi sonucunda proses veya ürün için en iyi performansın elde edileceği deney parametreleri belirlenecek, deneyde ele alınan faktörlerin kalite değeri üzerindeki etkisi tahmin edilebilecek ve en iyi deney parametreleri sonucunda elde edilebilecek kalite değeri öngörülebilecektir (Canıyılmaz ve Kutay, 2003).

Varyasyonu ölçmek için,

- R, örneklem aralığı, ve
- S, örneklem standart sapması

Aralık R, belli bir örneklem için,

R= En Büyük Gözlem Değeri – En Küçük Gözlem değeri

olarak tanımlanır. R, aşırı büyük ve aşırı küçük değerlerden çok fazla etkilenir.

Varyasyon ölçüsü olarak R'nin yerine hesaplanması biraz daha zor olması rağmen, standart sapma S tavsiye edilir (Şirvancı, 1997).

Standart sapma S, örneklem varyansı S^2'nin pozitif kareköküdür. Varyansın S^2'nin formülü

Y= Gözlem Değeri

$\bar{Y}$= Gözlem Değeri Ortalaması

n= Gözlem Sayısı

$$S^2 = \frac{1}{(n-1)} \sum (Y - \bar{Y})^2$$

olarak hesaplanır.

Kaliteli ürün üretebilme yeteneği süreç varyasyonunun bir fonksiyonu olarak ifade edilen proses yetenek indeksi (Cp) ile hesaplanır.

Proses Yetenek İndeksi,

ASS: Alt spesifikasyon sınırı

ÜSS: Üst spesifikasyon sınırı

σ: Standart sapma

$$Cp = \frac{ÜSS - ASS}{6\sigma}$$

olarak hesaplanmaktadır (Şirvancı, 1997).

Deney tasarımı 1930'larda Sir Ronald Fisher tarafından geliştirilmiş olmasına rağmen, deney tasarımını, varyasyonun azaltılması için ilk uygulayan Taguchi'dir. Taguchi, deney tasarımında analiz değişkeni ya da performans ölçütü olarak kullanılması amacıyla, bir dizi, adına "sinyal/gürültü oranı" denilen, ölçüt tanımladı.

Taguchi, varyasyonu azaltmak amacıyla, deney tasarımında performans ölçütü olarak kullanılmak üzere, sinyal/gürültü oranı olarak adlandırılan bir dizi istatistik geliştirdı. Taguchi, uygulamadaki problemleri, hedefin türüne göre üçe ayırmış ve her biri için farklı bir sinyal/gürültü oranı tanımladı (Şirvancı, 1997).

En Küçük – En İyi

Bu tür problemlerde, kalite değişkeni Y'nin hedef değeri sıfırdır. Bu durumda sinyal/gürültü oranı şöyle tanımlanmaktadır:

S/G Oranı = $-10.\log(\Sigma Y^2/n)$

En Büyük – En iyi

Bu durumda Y'nin hedef değeri sonsuzdur ve sinyal/ gürültü oranı aşağıdaki tanımlanmaktadır:

S/G Oranı = $-10.\log[\Sigma(1/Y^2)/n]$

Hedef Değer – En İyi

Bu tür problemlerde, Y için belli bir hedef değer (örneğin, ürün boyutları gibi) verildı. Bu durumda,

S/G Oranı = $10.\log(\bar{Y}^2/S^2)$

Her üç problemde de, amaç S/G oranını maksimize etmektir.

Performans karakteristiğini etkileyen faktörler belirlendikten sonra bu faktörlerin düzey sayısı belirlenmektedir. Faktörlerin seviyeleri iki, üç veya daha çok olabilmektedir. Faktör seviyeleri serbestlik dereceleriyle ilişkili bir fonksiyondur.

Serbestlik derecesi, faktör seviyelerinden hareketle hesaplanmaktadır. Serbestlik derecesi, deneyin büyüklüğünü tespit etmek açısından önemlidir. Bir faktörün serbestlik seviyesi, o faktörün seviyesinin bir eksiğidir. Ayrıca, faktörlerin bireysel etkilerinin yanı sıra faktörler arası oluşan etkileşimler de belirlenir. Bu etkileşim etkilerine interaction effects denmektedir. Böyle bir durum söz konusu olduğunda etkileşim için serbestlik derecesi; etkileşen faktörlerin serbestlik derecelerinin çarpımıdır. Ayrı ayrı her faktörün serbestlik derecesi toplamı toplam serbestlik derecesini vermektedir. İki faktörün etkileşimli olması, bir faktörün (örneğin A), kalite değişkenine olan etkisi, diğer faktörün (örneğin B) hangi değerde bulunduğuna bağlıdır. Bu durum AXB olarak gösterilir (Ross, 1996).

Ürün performansına etkisi olan faktörler ve uygun düzeyleri belirlendikten sonra, sadece kritik olan faktör ve/veya etkileşimler yer alacak şekilde bir model oluşturulur ve analizi yapılır. Elde edilen gözlem değerlerinin analizinde, varyans analizi, faktör etkilerinin grafiksel gösterimi metodu, hesap tablosu metodu gibi yöntemler kullanılmaktadır.

2 LİTERATÜR İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

2.1 Doğal Zeolitle İlgili Çalışmalar

Zeolitin varlığının belirlenmesi 1756 yıllarına rastlamasına karşın, klinoptilolitin tanımlanması 1923 yılını buldu. Zeolitlerin ilk x ışını kırınım yöntemi ile yapı tayini 1930 yılından Taylor ve Pauling tarafından gerçekleştirildi. 1967 yılındaki çalışmasında Bissada ve diğerleri zeolit yapısındaki değişebilir katyonlardan kaynaklanan elektrostatik alanın organik buharların adsorpsiyonunda etkin rol oynadığını gösterdi. Knowlton ve diğerleri (1981) çalışmalarında klinoptilolitin yapısında bulunan su moleküllerinden higroskopik su (kaba nem), zeolitik su ve kristal suyu (bağıl su) için sıcaklık değerlerini uzaklaştırılması gereken suyun mol başına miktarı için harcanması gereken enerjiyi DSC, XRD ve TGA analizleri yardımıyla sırasıyla 75 ± 10°C ile 59.2 ± 5.9 kJ/mol H_2O, 171 ± 2°C ile 58.7 ±6.1 kJ/mol H_2O, ve 271 ± 4°C ile 78.7 ± 7.0 kJ/mol H_2O şeklinde bulmuşlardır. Klinoptilolit yapısındaki kristal suyun z-aksisine paralel olan 8 li halka kanallarında, zeolitik suyun ise daha büyük olan 10 lu halkanın kanallarında yer aldığını belirlemişlerdir. Breck (1984) moleküler elek olarak zeolitlerin yapısını ve kimyasını ortaya koydu. Yapısal tanımlamanın yanında sentezi, karakterizasyonu, yapısal stabilizasyonu, kataliz olarak işlevi, iyon değiştirme özellikleri ve zeotip materyaller hakkında bilgileri içeren bir kitabı Dyer (1988) yılında yayınladı. Zeolitli tüflerdeki klinoptilolitlerin miktarının belirlenmesi, XRF metodunun kullanılmasıyla başladı (Esenli, 1993).

Flynn (1993) yaptığı tez çalışmasında kromat ve kurşunun modifiye zeolitin yüzeyine adsorpsiyonunu ortaya koydu. 5 farklı amonyum iyonu ile modifiye edilen zeolitin doğal zeolite oranla daha yüksek miktarda adsorpsiyon yaptığını ortaya koyarak modifiye zeolitlerin kullanılması konusunda önemli bir kapı açdı.

Kallo (1995) Macaristan'ın Tokaj mevkiinden elde ettiği zeoliti kullanarak yaptığı çalışmada $1m^3$ atıksuyu 30-100g zeolit ile temas ettirmiş ve suyun temizlenmesi sonucu oluşan çamur zeoliti suyunu gidererek gübre olarak kullandı. 50g zeolitin $1m^3$ atıksu üzerinde 30-40% oranında biyolojik açıdan iyileşmeye yol açtığı görüldü.

Akdeniz (1999) mikrodalga yöntemiyle zeolitlerin katyon değişimi ve yapısal modifiyesine çalışmış ve bu çalışmanın temelini oluşturan zeolit, klinoptilolit yapısındadır. Kullanılan zeolitin mezoporlu (orta boyutta gözenekli) bir yapıya sahip olduğunu gördü. Mikrodalganın modifikasyona olumlu katkısı olduğunu belirledı.

Li ve diğerleri (2000) hekzadesiltrimetil amonyum bromür ile modifiye ettikleri New Meksiko eyaletinden elde ettikleri zeoliti benzen, fenol ve anilinin adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Asitliğin etkili olduğu bu adsorpsiyon işleminde artan pH değeri adsorplanan madde miktarını da arttırdı.

Mozgawa (2000) zeolitin Na ve H formlarına +2 yüklü kurşun, kadmiyum ve krom iyonlarını iyon değişimine dayanarak temas ettirmiş ve sonuçta oluşan yapıların FTIR analizlerini ortaya koydu. Değişimlerin zeolit yapısındaki alüminyum miktarına bir zarar vermediği belirlenmiş ve tetrahedral olmayan katyonların 710-650 cm^{-1} bandında değişime neden olduğunu gösterdı. Ayrıca, 693cm^{-1} deki bandın yoğunluğu da katılan katyonların türüne göre farklılıklar gösterdı (En fazla yoğunluğa göre; Cr >Cd >Pb). 2012 yılında yapılan bir diğer çalışmada, bu kez Mozgawanın da yer aldığı grup (Krol ve diğerleri) ağır metal katyonlarından Ag, Cu, Cd, Pb, Zn, Ni ve Cr iyonlarıyla zeoliti temas ettirmiş ve

yine ikincil yapı birimi (SBU) üzerinde değişim meydana geldi. Metal-oksijen titreşimlerinden kaynaklana yalancı örgü titreşimlerinin 800-550cm^{-1} bandından 400cm^{-1} bandına kaydığını gözlemlemişlerdir.

İzci (2001) ise aynı yıl yaptığı tez çalışmasında Gördes yöresi zeolitlerinin doğal ve Ca, Na, K, Cd, Pb, Cu, NH_4^+ ve Li formlarını hazırlayarak dielektrik özelliklerini inceledı. Dielektrik özelliklerinden yola çıkarak yalıtım malzemesi olarak kullabilirliğinin araştırıldığı bu çalışmada yalıtkan olmasına rağmen kondansatör dielektrik malzemesi olarak olumsuz sonuçlar verdiği bulundu.

Top (2001) çalışmasında klinoptilolitin yüzey alanını 34.97 m^2/g ile 46.76 m^2/g arasında belirledı. DTA grafiğinde 2 endoterm ve 1 ekzoterm pik oluşdu. İlk pik 150ºC civarında olup ikinci endotermik pik 200ºC ile 700ºC arasında uzanmaktadır. TG grafiğinden ise %14.31 ile %11 arasında değişen oranda olan suyun varlığı tespit edildı. Diğer çalışmaların benzeri şekilde Langmuir izotermi adsorpsiyon için daha uygun korelasyon verdı.

Zhu ve diğerleri (2001) sentetik zeolitlerle yaptıkları çalışmalarında N-nitrosaminleri metilen klorür veya sulu çözeltilerden uzaklaştırmayı hedeflemişlerdir. Çalışmada, adsorpsiyon izotermi Freundlich modeline uygunluk gösterdı. Yüzey alanı, gözenek boyutu ve yüzeyin asit-bazlığının adsorpsiyonda önemli parametreler olduğuna vurgu yapmışlardır.

Sakızcı (2004) doktora tez çalışmasında ve daha sonrasında Sakızcı ve Yörükoğulları (2007) çalışmasında Gördes yöresi zeolitlerini kullanarak Na, Ca, Li, Mg, K, HCl ve sülfürik asitin farklı konsantrasyonları ile modifiye etdı. Elde ettiği modifiye zeolitler ve doğal zeolit numunelerini kullanarak su buharı adsorpsiyonu yapdı. XRD, DTA, TGA, DSC ve BET yöntemlerini kullanarak numunelerle ilgili özellikleri saptadı. Asitlerle modifiye edilen zeolitin daha fazla miktarda su adsorpladığını ve K ile modifiye edilen zeolitin en az miktarda suyu adsorpladığını gördü.

Alkan ve diğerleri (2005) zeolit NaA sentezini kaolinitten yola çıkarak hidrotermal yöntemle gerçekleştirmişlerdir. FTIR ve DTA/TG analizleriyle oluşan ürünlerin yapıları incelendi.

Polatoğlu (2005) çalışmasında Gördes zeolitinin asit ve baz çözeltileri içerisindeki kimyasal davranışını araştırdı. Çalışma sonucunda doğal zeolitin, asit çözeltilerinin pH sını arttırırken bazik çözeltilerin pH sını düşürdüğü gözlendi. Yapılan karakterizasyonda asit ve baz ile muamele edilen zeolitlerin yapısının kararlı olduğu ve bu nedenle sıvı ortamlarda katı tampon olarak kullanılabileceği anlaşıldı. Buradan hareketle, zeolitlerin adsorban olarak seçici olmasının yanında dayanıklı olması ve dahasın da tampon olarak görev yapması zeolitin kullanım alanlarının artmasını sağlamaktadır.

Zünbül (2005) tez çalışmasında kalsit ve magnezitin, kurşun ve çinkonun klinoptilolit ve kaolinit tarafından adsorpsiyonuna etkisini AAS, XRPD, SEM/EMS ve, FTIR analizleriyle inceledı. Klinoptilolit ve kaolinitin Zn iyonuna nazaran Pb yi daha çok tercih ettiğini gördü. 50ml lik çözeltiler, 0.5g klinoptilolitle 48 saatlik denge süresi içinde etkileşime bırakılmış ve 1000mg/L lik başlangıç çözeltisi için Pb de 35 mg/L den 50mg/L ye, Zn için ise 4mg/L den 11mg/L ye ulaşan miktarlarda adsorplanmanın olduğu görüldü.

Pala (2006) kurşun gideriminde doğal zeoliti kullanırken, zeolite 1M lık HCl ile aktivasyon işlemi uyguladı. İyon değiştirme kolonu kullanılarak yapılan bu çalışma için, 30C de 15dk ve pH 5 te elde ettiği en iyi adsorpsiyon koşullarında maksimum uzaklaştırma değeri 1.6 mg/L konsantrasyonda 66% olarak tespit edildı (0.114 mg/g).

Osmanlıoğlu (2006) çalışmasında doğal zeolitle radyoaktif atıkların adsorplanmasının etkinliğini araştırdı. Cs, Co, Sr ve Ag iyonlarından Cs ve Ag için doğal zeolitin daha yüksek bir seçicilik gösterdiğini belirledi.

Dönmez (2006) tez çalışmasında zeoliti kullanarak Pb(II) iyonunun uzaklaştırılmasına yönelik araştırmalarda bulundu. CH_3COOH, H_3PO_4, NaOH, KCl ve $CaCO_3$'ın farklı konsantrasyonlarıyla modifiye ettiği zeolit örneklerini kullanarak 90% aşan oranlarda verimle kurşun adsorpsiyonu gerçekleştirdı. 1g adsorbanın kullanıldığı denemelerde, 1-15 dk lık zaman aralıklarında çalışılmış, 100ml lik 100mg/L çözeltiden kurşun giderimi sağlandı. Ca ile modifiye edilen zeolitin (9.92mg Pb/g) K ile modifiye edilene (9.88mg/g) göre daha yüksek oranda adsorpsiyona katkı yaptığı görüldü.

Chmielewska ve Pilchowski (2006) çalışmalarında zeolitin yüzey modifikasyonunu oktadesil amonyum (ODA) ile yapıp fenolik kirleticilerin uzaklaştırılmasını sağlamışlardır. Kullandıkları zeolit tüfü %70 lık bir klinoptilolit içermektedir. Organik madde kullandıkları için pH ı 3 e ayarlamışlardır.

Korkuna ve diğerleri (2006) doğal zeolit ve mordenitin yapısal karakterizasyonunu ortaya koydu. Daha sonrasında modifikasyonla yüzey alanında artış sağlamışlardır. IR bantlarına göre, doğal ve H formundaki zeolitler aynı pikleri gösterdi. Sonuçlar asit ile muamele edilmiş zeolitin iskeletinin değişmediğini, ancak işlenme sürecinde değişimlerin olduğunu ortaya çıkardı.

Yetgin (2006) benzinden katkı maddelerinin uzaklaştırılması adsorpsiyonunda klinoptilolitçe zengin doğal zeolit kullanmış, sabit yataklı kolon ve kesikli adsorpsiyon denemeleri yaparak aktif karbon ile zeolitin kıyaslamasını yapdı. Sonuçta aktif karbonun zeolite göre daha üstün nitelikte bir adsorban olduğunu ortaya koydu.

Dikmen (2007) hekzadesiltrimetil amonyum bromürle modifiye ettiği Gördes yöresine ait zeoliti sulu çözeltiden nitrat adsorpsiyonunda kullandı. Freundlich adsorpsiyon izotermine uyan adsorpsiyon işlemi kinetik açıdan yalancı ikinci dereceden modele uymaktadır.

Özdemir (2007) tez çalışmasında hekzadesiltrimetil amonyum bromürü doğal zeolitleri modifiye etmek için kullandı. Çalışmadaki deney tasarımı ve analizleri Taguchi yöntemine göre yapıldı. Sabit yataklı reaktörde yapılan denemelerde tekstil atıksuyundan renk giderimi yapıldı.

Torres-Perez ve diğerleri (2007) hekzadesiltrimetil amonyum bromür ile modifiye ettikleri Meksika yöresi zeolitini (XRD, SEM ve BET ile karakterize ettikten sonra) red-40 ve yellow-5 azo pigmentlerinin giderilmesinde kullanmışlardır. HDTMA ın modifiyesinin zeolitin kristal yapısının morfolojisini değiştirmediğini görmüşlerdir. Langmuir izoterm modeline uyan adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden modele göre gerçekleştiğini tespit etmişlerdir.

Çoruh (2008) çalışmasında doğal ve NaCl ün farklı konsantrasyonlarıyla modifiye edilen klinoptiloliti kullanarak çinko uzaklaştırılmasına odaklandı. Sıcaklığın 10 ile 90 °C arasında değiştiği ve p Hın 4 ile 8 aralığında tutulduğu denemelerde yüksek sıcaklık ve bazik ortam şartlarının çinkonun tutulma kapasitesini az da olsa arttırdığı ortaya kondu. Modifiye edilmiş örneklerin doğal klinoptilolite göre daha yüksek değerlerde adsorplama yaptığı gösteren bu çalışma modifiye çalışmalarına olumlu yönde bir destek oldu.

Yılgın ve Akkoca (2008) Bigadiç yöresi klinoptilolitinin özelliklerini ve farklı asitlerin bu özelliklere etkisini inceledı. HCl, H_3PO_4, ve H_3BO_3 asitlerinin kullanıldığı çalışmada Al giderimi ve zeolitteki Si/Al oranındaki artış için asitlerin etkisi sırasıyla $HCl > H_3PO_4 > H_3BO_3$ şeklinde olduğu ortaya

çıkdı. Yüzey alanı ve gözenek hacimleri karşılaştırıldığında en yüksek değerlerin HCl ile muamele edilen zeolit örneğinde görüldüğü saptandı. Klinoptilolit kristallerinin aglomerasyonu ve zeolit yapısındaki modifikasyonlar sonucu ikincil gözeneklerin oluşumuna baglı olarak gözenek hacminin arttığı sonucuna varıldı.

Chutia ve diğerleri (2009) mordenit ve klinoptilolitin doğal ve modifiye formlarını kullanarak arsenik adsorpsiyonu üzerinde durmuşlardır. Hekzadesiltrimetil amonyum bromür (HDTMA) ile modifiye edilen zeolit dikkate alındığında, Langmuir izoterminden türetilen adsorpsiyon kapasitesi doğal klinoptilolit için 9.33 $mmolkg^{-1}$ ve modifiye klinoptilolit için 45.33 $mmolkg^{-1}$ olduğu ortaya çıkdı. Arsenik adsorpsiyonundaki en iyi şartların pH ın 6 ile 10 arasında gerçekleştiğini tespit etmişlerdir.

Jing ve Huai (2009) çalışmalarında ZSM-5 zeolitini fosfor ile modifiye ederek su moleküllerinin alüminyum ile oluşturduğu bağdan daha kuvvetli bir Al-O bağı oluşturarak yapının alüminyum kaybetmesinin engellenebileceğini göstermişlerdir.

Kasaie ve Sohrabi (2009) klinoptiloliti katalist olarak kullanarak dimetil etere metanol dehidrasyonunu değerlendirmişlerdir. Çalışmada kullandıkları zeolitin FT-IR spektrumunda 3623 cm^{-1} de adsorplama bantı verdı. Zeolitler için 3600-3650 cm^{-1} aralığında yer alan bu değer hidroksil veya Bronsted asit bağlanmalarını belirtmektedir.

Ünaldı ve Yıldırım (2009), Gördes yöresi doğal klinoptiloliti ile bu klinoptilolitin NH_4^+ formlarının XRF analizini yaparak incelemeye tabi tutmuşlardır. Amonyum formunun değişik konsantrasyonlarının uygulandığı modifiye işlemi sonunda klinoptilolitin yapısındaki değişebilir katyonlar olan Na, K, ve Ca iyonları ile amonyumun yer değiştirdiğini belirgin bir şekilde tespit etmişlerdir. Yılmaz (2005) ise Gördes yöresi doğal ve NH_4^+ formundaki klinoptilolitin domates yetiştiriciliğindeki kullanımını inceledı. Sonuç olarak, tüm klinoptilolit formlarının domates yetiştirilmesine olumlu katkıda bulunduğunu ortaya koydu.

Chavez ve diğerleri (2010) kalsiyum ile modifiye edilmiş klinoptilolitin Ba^{2+} adsorpsiyonunu incelerken Langmuir izotermi için adsorpsiyon kapasitesini 71.885mg/g olarak buldu. Klinoptilolit tüfünün %60 oranında klinoptilolit içerdiği belirlendı. Termal profiline bakıldığında, zeolitin modifikasyonu ve baryum adsorpsiyonu sonrasında dehidrasyon sıcaklığının yükseldiği görüldü.

Çoruh ve diğerleri (2010) gümüş iyonlarının uzaklaştırılmasında Çankırı-Çorum ve Manisa-Gördes yöresi zeolitlerini karşılaştırmışlardır. Freundlich ve Langmuir izotermlerine uyan adsorpsiyon kapasitesinin Çankırı-Çorum (yüzey alanı, 75m^2/g) ve Manisa-Gördes (yüzey alanı, 54m^2/g) zeolitleri için 31.44 ve 22.57 mg/g olduğu bulundu. Tanecik boyutu; 1.19–2mm, 0.84–1.19mm, 0.50–0.84mm, 0.35–0.50mm olarak belirlendı.

Dakovic (2010) zeoliti hekzadesiltrimetil amonyum bromür ve oktadesildimetilbenzil amonyum bromür gibi organik maddelerle modifiye ederek mikotoksin ve antiinflamator ilaçların adsorplanmasında kullanıldı. Yüzeye bağlanan uzun dallanmış organik madde miktarındaki artış adsorpsiyon miktarını arttırdı.

Dakovic ve diğerleri (2010) Sırbistan yöresi doğal zeolitini kullanarak oktadesidimetilbenzil amonyum iyonlarıyla modifikasyona gitmişler ve fumonisin B1 in adsorpsiyonunu amaçlamışlardır. Sıfır yük noktasını 6.8 olarak buldukları zeolitin modifiye formlarında bu değerin 7.0 a yaklaştığını

görmüşler ve en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin pH 3 te elde edildiğini görmüşlerdir. Zeolit yüzeyinin tamamen modifiye olduğu durumda pH ın kısmen etkili hale geldiğini tespit etmişlerdir.

Farias ve diğerleri (2010) yüzey aktif madde olan benzalkonyum klorür ile modifiye edilen zeolit, metronidazol ve sülfametoksazol ilaçlarının adsorpsiyonunda kullanıldı. Zeolit yüzeyindeki değişebilen katyonların yüzey aktif madde adsorpsiyonuna etkisinin az olduğunu ve bunun nedeninin ise artan Si/Al oranının zeolitin negatif yükünü olumsuz etkileyerek katyon adsorpsiyonunu düşürdüğünü ortaya koymuşlardır.

Halimoon ve Yin (2010) çalışmalarında zeoliti alüminyum sülfat (şap) ile muamele ederek tekstil atıksuyundaki Pb, Cr, Cu ve Cd 'un giderilmesinde kullanmışlardır. Sonuçta şap katılmış zeolitin daha yüksek oranda giderilme sağladığı ortaya kondu. 10mg/L şap ile zeolit beraber kullanıldığında 50% oranında ağır metal konsantrasyonunda düşüş yaşandı. Giderilmesi sırası yüksekten düşüğe doğru; Cu> Cr> Pb> Cd 'dur.

Huang ve diğerleri (2010) doğal Çin yöresi zeolitinin kullanıldığı çalışmalarında çözeltiden amonyumun uzaklaştırılması esnasında pH, partikül boyutu, temas süresi, adsorban miktarı, iyon şiddetinin etkisi göz önüne alındı. Yalancı ikinci dereceden model ve partiküller arası etkileşim modelinin uyduğu adsorpsiyon kinetiğinin yanında Freundlich ve Langmuir denklemlerinin de adsorpsiyon izotermini iyi açıkladığını ortaya koymuşlardır.

Schick ve diğerleri (2010) nitrat iyonunun sudan uzaklaştırılması aşamasında HDTMA kullanarak zeolitin modifikasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Langmuir izoterminin, adsorpsiyon için en uygun olan denge verilerine ulaştırdığı gözlendi. Yüzey alanı ölçümleri öncesi degas şartları 350ºC ve 15 saat olarak belirlendi. Kullanılan klinoptilolitin SiO_2 içeriği %77.3 ve Al_2O_3 %12.2 olarak belirlendı. Sonuçlarda Si/Al oranının literatürden biraz yüksek bir değer olan 5.5 olduğu bulundu. Mineralin ölçülen zeta potansiyeli değeri ise -36mV civarındadır. Zeta potansiyeli ölçümü için çözeltinin pH değeri 5-6 arasında olacak şekilde ayarlanmış ve 5mg madde 10ml distile suda çözülerek 2 saat boyunca karıştırıldı.

Taffarel ve Rubio (2010) çalışmalarında doğal Şili zeoliti üzerine uyguladıkları CTAB modifikasyonu sonrasında oluşan yapıya sodyum dodesil benzen sülfonatın adsorplanmasını öngörmüşlerdir. Yalancı ikinci derece kinetik modelin uygun olduğu bu adsorpsiyonda maksimum kapasite olarak 30mg/g değeri bulundu.

Ateş ve diğerleri (2011) Sivas-Yavu yöresinden alınan zeolit örneğini demir ile modifiye ederek N_2O in bozunmasında kullanmışlardır. Zeolitin yapısını XRD, SEM, H_2-TPR ve NH_3-TPD kullanarak karakterize etmişlerdir. 7% oranında demirin eklenmesi zeolitin katalitik etkisini arttırdı. Bu değerin üzerindeki katılmalarda azalan yüzey alanı ve gözenek boyutuna bağlı olarak düşme yaşandı.

Gil ve diğerleri (2011), Japonya dan sağladıkları montmorilloniti alüminyum ve zirkonyum ile muamele etmişlerdir. Sonuçta oluşan yapılardan Zirkonyum formunun metilen mavisini alüminyumlu forma göre daha fazla adsorpladığını görmüşlerdir.

Ateş ve Hardacre (2012), NH_4NO_3 ile iyon değişim ve HCl ile asit liçi uyguladığı zeolit örneklerini sıcaklık değişimi ve buhar ile modifiye ederek sonuçları da XRD, XRF, BET, FTIR, DR-UV-Vis, NH_3-TPD ve TGA analizleri yardımıyla incelemişlerdir. Sıcaklık ve asit uygulamalarının zeolit yapısından alüminyumun uzaklaşmasına ve daha amorf bir yapının oluşmasına neden olduğunu tespit

etmişlerdir. Zeolit yapısındaki mordenit ve kuvarsın daha dayanıklı bir kristal yapıya sahip olmasını sağladığını belirlemişlerdir.

Salinas-Hernandez ve diğerleri (2012) çalışmalarında zeoliti önce NaCl ile modifiye ederek Na formuna daha sonrasında da $FeCl_2$ ile modifiye ederek Fe formuna çevirmişlerdir. Na formunun Red 5 ve Yellow 6 boyar maddelerini adsorplamadığını Fe formunun ise 90% oranında bir adsorplama gerçekleştirdiğini ortaya koymuşlardır. Yalancı birinci dereceden bir kinetik ile oluşan adsorpsiyonun Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine birlikte uyduğunu bulmuşlardır.

Alshameri et al (2013) çalışmalarında sodyum ile aktive ettikleri Çin yöresi doğal zeolitinin amonyum uzaklaştırılmasındaki rolünü araştırmışlardır. SEM, zeta potansiyeli, XRD, TG ve BET analizlerine dayanarak yaptıkları yorumlarda Langmuir izoterm modeli ve yalancı ikinci dereceden kinetik modelin uygun olduğuna işaret etmişlerdir. 1M NaCl ile 30dk boyunca ve 70°C nin altında zeolitin en iyi sonucu verdiğini saptamışlardır.

Lin ve diğerleri (2013) çalışmalarında benzer şekilde NaCl ile modifiye ettikleri zeolit yüzeyine iyon değişimini temel alarak amonyum adsorpsiyonuna yönelmişlerdir. Doğal pH ta gerçekleşen iyon değişiminin en yüksek oranda olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca Ca iyonunun Na' a göre daha baskın bir iyon değişimi sağladığını tespit etmişlerdir.

2.2 Metilen Mavisi Adsorpsiyonu ile İlgili Çalışmalar

Metilen mavisi adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalarda kullanılan adsorbanlar pomza taşından (Akbal, 2005), işlem görmüş koka (Mısırlıoğlu ve diğerleri, 2010), fındık kabuğuna (Doğan ve diğerleri, 2009) ve perlite (Doğan ve diğerleri, 2004) kadar çeşitlilik göstermektedir. Burada daha çok zeolit türü adsorbanlarla yapılan çalışmalar incelendi.

Doğan ve diğerleri (2004) metilen mavisinin perlit üzerine adsorpsiyonundaki kinetik parametreleri inceledikleri çalışmalarında ikinci derece modelin mekanizmayı açıklamak için uygun olduğunu, reaksiyon modeli olarak da intrapartikül difüzyon modelinin kullanılabileceğini bulmuşlardır. Difüzyon katsayısının artan başlangıç konsantrasyonu, pH ve sıcaklıkla yükseldiğini tespit etmişlerdir. Aktivasyon enerjisi için bulunan 13.96 kJ/mol değeri adsorpsiyon prosesinin fiziksel boyutta etkileşimle ilerlediğini ortaya koydu.

Özdemir ve diğerleri (2006) metil violet ve metilen mavisini çözeltiden sepiyolit yardımıyla uzaklaştırmaya çalışmışlardır. Adsorpsiyon denge süresine 3 saat içerisinde ulaşılmış artan pH, iyon şiddeti ve sıcaklık adsorpsiyonu olumlu yönde etkiledı. 30°C de metilen mavisinin adsorplanma miktarının 1.63-2.73 mol/g $x10^4$ (52-87mg/g) olduğu tespit edildı. Metilen mavisi için ΔH değeri 56.28 kJ/mol olarak hesaplandı.

Wang ve Zhu (2006) çalışmalarında Avustralya doğal zeolitinin karakterizasyonunu temel almışlar, buna bağlı olarak metilen mavisi ve rhodamin B adsorpsiyonunun özelliklerini incelemişlerdir. Kullandıkları doğal zeolit metilen mavisi için daha miktarda adsorpsiyon sağlamış ve yalancı ikinci dereceden modele uygun hareket etdi. Endotermik olan prosesin ΔH değeri 8.7kj/mol ve 50°C deki maksimum adsorpsiyon değeri de $7.9x10^{-5}$mol/g olarak bulundu.

Doğan ve diğerleri (2007) sulu çözeltilerden katyonik boyar maddeler olan metil viyole ve metilen mavisini sepiyoliti kullanarak uzaklaştırmışlardır. Adsorpsiyonun kinetik yönden incelendiği bu çalışmada, metilen mavisi için ΔH, ΔG ve ΔS değerleri sırasıyla 14.8kJ/mol, 53.1 kJ/mol ve -130.6 J/molK olarak bulundu. Metilen mavisi için aktivasyon enerjisi (E_a) ise 17.3 kJ/mol olarak bulundu.

Doğan ve diğerleri (2008) fındık kabuğu kullanarak çözeltiden metilen mavisi adsorplanmasına yönelik çalışmışlardır. Temas süresi olarak 24 saat içerisinde dengeye ulaşan adsorpsiyon işleminde artan pH, iyon şiddeti ve sıcaklıkla adsorplanmanın arttığını fakat artan partikül boyutu ile azaldığını görmüşlerdir. Adsorpsiyonun endotermik olduğunu ve Langmuir izotermini uyduğunu belirtmişlerdir.

Jin ve diğerleri (2008) katyonik metilen mavisi ve anyonik orange II nin modifiye zeolit üzerine adsorplanmasını inceledikleri çalışmalarında sodyum dodesil benzensülfonat ve sodyum dodesil sulfatın setilpiridin bromür hekzadesil ve hekzadesiltrimetilamonyum bromüre göre daha fazla metilen mavisini adsorpladıklarını ortaya koymuşlardır. Metilen mavisi adsorpsiyonu için optimum şartların pH 6.85 te 1 saat 25°C de olduğu ve miktar olarakta 15.68mg/g değerinin belirlendiği görüldü.

Doğan ve diğerleri (2009) metilen mavisi adsorpsiyonunda fındık kabuklarını kullanmışlar ve adsorpsiyonu kinetik yönden incelemişlerdir. Adsorpsiyonun aktivasyon enerjisini 45.6 kJ/mol olarak bulmuşlar ve ΔH, ΔG ve ΔS değerlerini sırasıyla 42.9 kJ/mol, 83.4 kJ/mol, ve -133.5 J/molK olarak hesaplamışlardır.

Fungaro ve diğerleri (2010) uçucu külden elde ettikleri düşük maliyetli zeoliti kullanarak sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Termodinamik veriler reaksiyonun ekzotermik olduğunu ve adsorpsiyonun Temkin modeline uyduğunu gösterdı. 1g zeolit kullanılarak yapılan denemelerde pH 5 te olacak şekilde 3.2 ile 96mg/g arasında değişen konsantrasyonlarda metilen mavisini 10 dk içerisinde maksimum oranda adsorpladığını bulmuşlardır.

Jafari-zare ve Habibi-yangjeh (2010) çalışmalarında İran yöresi doğal zeolitlerini kullanarak metilen mavisi ve rhodamin B ile tercihli adsorpsiyonunu ele almışlardır. Metilen mavisi için 55°C de $7.95x10^{-5}$mol/g lık bir adsorpsiyon kapasitesi buldukları zeolitin Langmuir izotermine uyan ve kinetik olarak yalancı ikinci dereceden bir denkleme göre adsorpsiyon yaptığını bulmuşlardır. ΔH için 2.85kJ/mol ve ΔS için 132.7 J/mol °K değerlerini hesaplamışlardır.

Rafatullah ve diğerleri (2010) ile Ong ve diğerlerinin (2011) yaptıkları tarama çalışmalarında metilen mavisinin düşük maliyetli olarak adsorplanması için kullanılabilecek maddeler içerisinde zeolitleri göstermişlerdir.

Karaoğlu ve Uğurlu (2011) 0.1M NaOH bazıyla aktive edilmiş pirina ile metilen mavisi adsorpsiyonunun etkinliğini incelemişlerdir. En yüksek adsorpsiyon pirinanın doğal pH sında meydana gelmiş olup 12.90 mg/g dır. Metilen mavisi, ultra saf su eşliğinde etil alkol ve hidroklorik asit ile desorbe edildı. 68.122 kJ/mol lük entalpi değişimi değeri endotermik bir adsorpsiyon olduğunu işaret ederken ikinci dereceden modelin kinetik açıdan daha temsil edebilir nitelikte olduğunu gösterdı. Ayrıca, Langmuir ve Freundlich modelleri adsorpsiyon izotermini temsil etmek açısından ikisinin de uygun olduğunu belirtmişlerdir. Aktive edilmiş pirinanın biyomateryal olarak adsorban olabilecek şartları taşıdığına karar vermişlerdir.

2.3 Nikel İyonu Adsorpsiyonu ile İlgili Çalışmalar

Nikel adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalar 1950 lerde başlamış olup linyitle (Vishwanath ve diğerleri, 1974) ve humik asitle (Gezici ve diğerleri, 2005) yapılan denemeler bu alana önderlik etmişlerdir.

Singh ve diğerleri (2008) Ni(II) adsorpsiyonun ele alındığı çalışmalarında Zeolit X üzerine yapılan tutunmanın pH a, sıcaklığa ve nikel konsantrasyonuna bağlılığının yüksek oranda olduğunu bulmuşlardır. Optimum pH değerinin 5.2 olarak belirlendiği çalışmada maksimum adsorplanma için 46mg/g değeri belirlendı. Kinetik çalışmalarda yalancı dereceden modelin uygun olduğu ve yüksek sıcaklığın adsorpsiyon verimini arttırdığı görüldü.

Uğurlu ve diğerleri (2009) zeytin çekirdeğinden elde ettikleri aktif karbonu kullanarak çözeltiden Ni(II) iyonu giderilmesi yönünde çalışmışlardır. Adsorbanı optimize etmek için $ZnCl_2$ ile modifikasyon yapıldı. SEM-EDX yöntemini kullanarak yüzeyin morfolojisi ve yapısal analizi yapıldı. Denge süresinin 60dk olarak belirlendiği adsorpsiyon çalışmalarında pH için 6 ve 1.0g/50ml değerleri optimum şartlar olarak elde edildi. Kinetik veriler yalancı ikinci dereceden modeli işaret ederken $\Delta G°$, $\Delta H°$, ve $\Delta S°$ değerleri sırasıyla -6.185 kJ mol^{-1}, -10.997 kJ mol^{-1}, ve -15.889 J/mol K olarak bulundu. En iyi sonuç 20% $ZnCl_2$ katkılı aktif karbon için bulunurken yüzey alanı 790.25 m^2/g olarak tayin edildı.

Aras (2010) sulardan nikel giderilmesinde zeolitin rolünü araştırmış ve sonuçlarında 99.22% lik oranda klinoptilolitin nikeli adsorpladığını buldu. Gördes zeolitlerini kullanarak yaptığı bu çalışmada, 0.438mg/g bir adsorplanmaya pH 5 te, 50ml lik 5mg/L lik bir çözelti için 1g adsorban kullanılarak ulaşıldı.

Can ve diğerleri (2010) iyon değişimi yardımıyla çeşitli konsantrasyonlardaki çözeltilerden nikel, kobalt ve bakırın kesikli ve kolon çalışmalarıyla uzaklaştırılması esasına dayanan çalışmalarında Gördes yöresi zeolitini kullanmışlardır. Nikel, kobalt ve bakır için maksimum adsorplanma kapasiteleri 6.6mg/g, 4.5mg/g, 8.3mg/g olarak tespit edilmiş adsorpsiyonların Langmuir izotermine uyduğu belirlendı.

Malekpour ve diğerleri (2011) nükleer atıklardan Co ve Ni uzaklaştırılmasında modifiye zeoliti kullanmışlardır. Kesikli ve sürekli denemeler yaparak Na ve NH4+ ile modifiye ettikleri zeolitin optimum adsorpsiyon şartlarını belirlemişlerdir. Klinoptilolitin Co(II) yi Ni(II) ye göre daha fazla tercih ettiğini bulmuşlardır. Mikrodalga uygulanan zeolitlerin daha hızlı ve fazla miktarda iyon değiştirdiklerini tespit etmişlerdir.

Al Dwairi ve Al-Rawajfeh (2012) Ürdün yöresi zeolit ve bentonitini kullanarak yaptıkları çalışmada zeolit-bentonit karışımının Ni adsorpsiyonunda iyi sonuç verdiğini görmüşlerdir. 50ml lik 5-50mg/L arasında değişen Ni çözeltisini 10g adsorbanla 1-12 saat arası temas ettirerek yaptıkları çalışmada 90% oranında Nikel giderimi sağlamışlardır. Adsorpsiyon izoterminin Freundlich modeline uyduğunu ve kinetik modeli olarak yalancı ikinci dereceden modelin uygun olduğunu bulmuşlardır. $\Delta G°$=-11.74kJ/mol olan Gibbs serbest enerji değişimi kendiliğinden olan bir reaksiyonu ortaya koydu.

Tümsek ve Karabacakoğlu (2012) çalışmalarında Ni (II) iyonunun granül aktif karbon üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. En uygun adsorpsiyon şartlarının pH 5 oluştuğu ve denge süresinin 24 saat olduğunu tespit etmişlerdir. Sıcaklığın olumsuz yönde etki ettğinin belirlendiği çalışmada 20mg/L konsantrasyondan 4mg/g lık bir nikel miktarının adsorplandığı görülmektedir. İzotermlerin

Langmuir modeline uyduğu ve kinetik açıdan yalancı ikinci derece modelinin kullanılabileceği ortaya kondu.

Malamis ve Katsou (2013), bir tarama çalışması ile Nikel ve Çinko adsorpsiyonu ve kinetiği üzerine yapılan çalışmaları incelemişlerdir. En yüksek adsorpsiyon veriminin Nikel başlangıç konsantrasyonunun12,5 mgL^{-1} olduğu ve pH 7-8 de gerçekleştiğini tespit etmişlerdir. Bunlara ilaveten sıcaklığın artışının adsorpsiyonu arttırdığını ve bunun endotermik bir reaksiyonu gösterdiğini işaret etmişlerdir.

Shah ve diğerleri (2013), uçucu külden sentezledikleri zeolit ile atıksulardan Cu (II) ve Ni(II) giderilmesine çalışmışlardır. Kesikli adsorpsiyon üzerine dayalı çalışmada Ni(II) için adsorplanma miktarı 91.17 mg g^{-1} olarak belirlendi. Sorpsiyonun endotermik olduğu belirtilirken Langmuir ve yalancı ikinci dereceden kinetik modelin uygun olduğuna karar verildi. Kolon çalışmalarında ise maksimum tutunma 49.10 mg g^{-1} olarak saptandı.

2.4 Bor İyonu Adsorpsiyonu ile İlgili Çalışmalar

Kaftan (2004) tarafından yapılan tez çalışmasında sentezlenen MCM-41/silika adsorbanı kullanılarak bor giderilmesine çalışıldı. Optimum deneme şartları 20ml lik 10mg/L bor çözeltisi için 0.1g adsorban olarak bulunmuş olup pH ın 6 dan büyük değerlerinin tercih edilmesinin etkinliği arttırdığı görüldü.

Öztürk ve diğerleri (2004) atık çamurdan borun liç yoluyla giderilmesine çalışmışlar ve kolon çalışması denemelerinde optimum pH değerini 8-9 olarak bulmuşlardır. Bu çalışmada kolonu Gördes yöresi klinoptiloliti ile doldurmuşlar ve yüksek oranda giderim sağlamışlardır.

Öztürk ve Kavak (2004) atık sepiyolit ve HCl ile aktive edilmiş sepiyolit kullanılarak yapılan bor giderilmesi çalışmasında 2^3 full faktöriyel dizayn kullanıldı. Artan pH ve düşen sıcaklığın boron adsorpsiyonunu arttırdığı görülmüş ve optimum şartlar pH 10 da ve 20°C de elde edildı. Langmuir izotermine uyan adsorpsiyon için kapasite değerleri atık sepiyolit için 96.15 mg/g ve HCl ile aktive edilmiş sepiyolit için kesikli denemede 178.57 mg/g ve kolon denemesinde 219.01 mg/g olarak bulundu.

Polat ve diğerleri (2004) kömür ve uçucu kül yardımıyla sulardan bor uzaklaştırılması için uğraşmışlardır. 95% seviyesinde giderimin sağlandığı bu yöntemde optimum şartlar pH için 9, sıvı/katı oranı için 1/10 ve reaksiyon süresi de 6 saat olarak belirlendı. Gliserin kullanımının kömürün bor adsorpsiyonunu olumlu yönde etkilediği fakat uçucu küle olumsuz yönde katkı yaptığı görüldü.

Yılmaz ve diğerleri (2005) Amberlit IRA-743 reçinesini kullanarak hazırladıkları kolon reaktöründe bor giderilmesine çalışmışlar ve bunu 99% ölçüde başarmışlardır. 60dk 40°C ve 500mg/L başlangıç konsantrasyonunda 10ml/min besleme hızında en iyi sonuçlar elde edildı.

Kluczka ve diğerleri (2007) aktif alümina ve aktif karbon üzerine kalsiyum klorür, tartarik asit ve mannitol aşılayarak bor adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Aşılamanın adsorpsiyon kapasitesini arttırdığını tespit ettikleri bu çalışmada en iyi sonuçlar mannitol aşılanan aktif karbon için elde edildi.

Polat ve diğerleri (2008) uçucu kül ve doğal zeoliti beraber kullanarak bor uzaklatırılmasına dair çalışmalarında önce uçucu kül kolonuna alınan atıksu örneği daha sonrasında zeolit dolu kolondan geçirildı. Uçucu külü termik santrallerinden elde etmişlerdir. Sıcaklıkla ΔH değerinin düştüğü görülmüş, negatif entalpi değerlerinin ekzotermik bir reaksiyonu işaret ettiğine karar verildi. Langmuir ve ikinci derece modelin uyduğu izoterm ve kinetik incelemelerden tek katmanlı bir adsorpisyonun oluştuğuna karar verildi.

Wolska ve Bryjak (2013) yaptıkları tarama çalışmasında borun uzaklaştırılması için kullanılan yöntemleri incelemişlerdir. Adsorpsiyonun etkili yöntemler arasında görüldüğü belirtilirken reçine kullanımının mevcut piyasa şartlarında kullanılan rağbet edilen bir materyal olduğu ortaya kondu.

Bu çalışmada, Manisa Demirci-Akdere yöresinden temin edilen doğal zeolitlerin modifiye edilerek yüzey özelliklerindeki değişmeler incelendi. Öncelikle zeolitin doğal ve modifiye formlarının yapısal karakterizasyonu yapılarak özellikleri ortaya kondu. Çeşitli metal iyonlarının klorür bileşikleri kullanılarak yapılan modifiye işleminden elde edilen zeolit örnekleri metilen mavisi, nikel iyonu ve bor adsorpsiyonunda kullanıldı. Uygun adsorpsiyon koşullarının tespiti yapıldı. Adsorpsiyon izotermlerinin yanı sıra kinetik veriler de hesaplandı.

3 MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyallerin Temini ve Hazırlanması

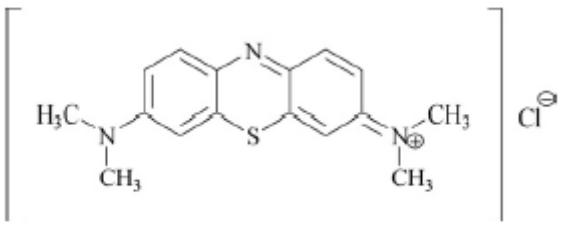
3.1.1 Klinoptilolit

Bu çalışmada kullanılan zeolit Manisa ili Demirci ilçesine bağlı Akdere köyü mevkiinden temin edildı. Zeolit cevheri, klinoptilolit yapısında olup kimyasal formülü $(Na, K)_6$ $(Al_6$ Si_{30} $O_{72})$. 20 H_2O dir. Akdere köyü kuzeyinde geniş bir alanda bulunmaktadır. Akdere taşı olarak bilinen bu cevher tuğla ve briket boyutunda kesilerek adı geçen bölgede izolasyon ve dekorasyon amaçlı kullanılmaktadır. Bu zeolit cevheri henüz bir madencilik faaliyeti ile çıkarılmamaktadır. Cevher yatağı yüzeyde olduğu için numune alımı mevcut yatağın farklı yerlerinden yapıldı.

Görünür haldeki safsızlıklardan elle temizlenip kırılan zeolit havan tipi değirmen ile kuru olarak öğütüldü. Elek makinesinde kuru eleme yapıldı. 355, 200, 140, 80, 50 µm elekler sıra ile üst üste dizilmiş ve üstteki 355 µm eleğe numune beslenmiş ve eleme titreşimli olarak yapıldı. 355 µm elek üzerindeki iri malzeme alınıp değirmende tekrar öğütüldü. Bu arada değirmene yeni numune de eklendı. 200-355, 140-200, 80-140, 50-80 ve – 50 µm elek fraksiyonları elde edildı.

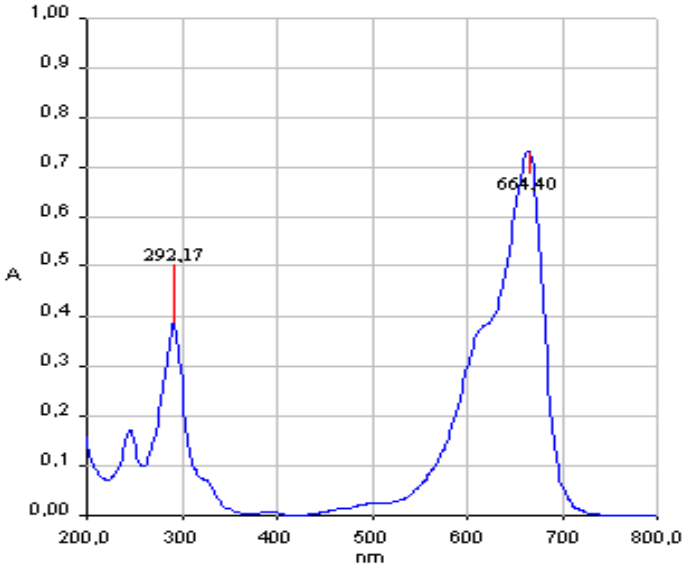
3.1.2 Metilen Mavisi

Bazik bir boya olan metilen mavisi tetra metil tiyonin olarak da bilinir. Metilen mavisinin klorür formu da farklı alanlarda kullanılabilir. Kolayca yükseltgenebilen bir boyadır. Yükseltgenmiş rengi mavi; indirgenmiş rengi beyazdır ve Lekometilen mavisi adını alır. Redoks indikatörü olarak metilen mavisi okside edilerek renksiz halden maviye dönüşür. Glukoz gibi indirgen bir madde ile ise tekrar maviden renksiz haline indirgenebilir.



Şekil 11. Metilen Mavisinin yapısı

Sulu çözeltilerinde katyonik bir yapı sergileyen Metilen mavisi (CI 52015, M_A= 373,86g/mol) Merck firmasından temin edildi. Kullanılmadan önce 2 saat boyunca 110°C de kurutuldu. Stok çözeltisi (0,8 gL^{-1}), deiyonize saf su (Millipore Milli-Q) kullanılarak hazırlandı. Boyarmadde konsantrasyonunu belirlemek için Perkin Elmer Lamda 25 UV-Vis spektrofotometresi cihazı dalgaboyu maximum değerin alındığı 664,4 nm ye ayarlanarak kullanıldı (Şekil 12).



Şekil 12. Metilen mavisinin UV-Vis Spektrofotometresindeki dalga boyu spektrumu

3.1.3 Nikel

Nikelin atom numarası 28'dir. Periyodik cetvelde VIII B grubunda bulunur. Elektron dizilişi, 1s2 2s2 2p6 3s2 3p6 3d8 4s2 şeklindedir. 4s2 seviyesindeki iki elektron, en yüksek enerjiye sâhip olup, bu elektronlar verildiğinde; kararlı olan (2+) değerlikli iyon meydana gelir. Bu reaksiyon için elektrot potansiyeli +0,231 V dur. Kobalttan pasif, kalaydan aktiftir. Adi şartlarda kuvvetli asitlerle reaksiyona girer. Bu reaksiyonda tuz ve hidrojen meydana gelir. Nikelin tuzları çok hafif asidiktir. Sulu seyreltik nikel oksit çözeltisinin pH si. 6,7'dir. Kübik yüzey merkezli kristal yapıya sahip olduğu için soğukta şekillendirilebilir. Nikel, demirden sıkı olup, oldukça serttir. Soğuk işlemle, sertlik ve mukavemette artış sağlanır. Atmosferik etkiyle yüzeyinde bir oksit tabakası meydana gelir ve bu film hâlindeki oksit tabakası, oksitlenmenin ilerlemesini önler. Normal olarak nikel birçok asidin, tuzların, alkalinin, yaş ve kuru gazların çürütücü, aşındırıcı etkisine karşı dayanıklıdır. Asitlerin nikele etkisi yılda 0,5 mm kadardır. Nikel, manyetik özelliğe sahiptir ve bu özelliğini 360°C'ye kadar korur. Nikel, ilâve edildiği metal veya alaşımının özelliklerini ıslah eder. Bu yüzden 3000 kadar alaşımın bünyesine girer. Çokluk bakımından yer kabuğunun yirmi dördüncü elementidir. Nikel, bileşikleri daha çok (2+) değerliklidir. İstisnai olarak 1+, 3+ ve 4+ değerlikli olabilir.

Nikel alaşımları olarak kimya endüstrisinde metal korozyonuna maruz yerlerde, kostik solüsyonların dengelenmesinde ve petrol endüstrisinde kullanılmaktadır. Fabrikasyon ürünlerde ise çatal, bıçak takımları, çekiç, pense gibi aletlerle diğer birçok ev ve hastane aletlerinin yapımında kullanılmaktadır. Nikel süper alaşımları yüksek ısıda basınç ve korozyona dayanıklı olduğundan, uçakların gaz türbinlerinde, jet motorlarının yapımında, ayrıca uçakların elektrolizle kaplanan bölgelerinde ve gemi yapımında tuz korozyonuna karşı engelleyici olarak kullanılmaktadır. Yapı malzemelerinde, sıvı ve katı yağlarda hidrojenasyonu sağlamak üzere batarya ve yakıt hücrelerinde ve seramik malzemelerde emaye ile demir arasında bağlayıcı olarak kullanılır.

Endüstride, özellikle kaplama sanayinde kullanımı dolayısıyla üretim esnasında nikel atık sulara karışmaktadır. Besinlerin bileşiminde doğal olarak bulunan nikel maddesinin, kirli atıkların sulara karışması ve bitkiler tarafından alınmasıyla bitki yapısındaki miktarı önemli derecede artmaktadır. Bu tür bitkilerin tüketilmesiyle fazla miktarda nikel maddesi vücuda alınmakta ve buna bağlı olarak böbrek yetmezliği, karaciğer bozukluğu ve bazı kanser türlerinin oluşumuna neden olabilmektedir. Sulardaki miktarıyla deniz yaşamını da direkt olarak etkilemektedir. Nikelin zararlılık sınırı; balıklar için 1-5 mg/L, balıklara yem olan küçük su canlıları için 3-4 mg/L'dir. Elektrokaplama endüstrilerinde yüzey sularına deşarj standartları 0,5mg/L olarak belirlendi.

Bu çalışmada Nikel iyonu kaynağı olarak $NiSO_4.6H_2O$ (M_A=262,84g/mol; yoğunluk 2,07g/cm^3; suda çözünürlük 625 g/L 20°C de) çözeltisi temel alındı. Nikel sülfat ($NiSO_4$), ticari olarak hekza hidrat halinde satılır. Nikelin sülfat asidiyle muamelesinden elde edilir. Galvanoplastide kullanılan en ucuz nikel tuzudur.

3.1.4 Bor

Bor, atom numarası 5 ve kimyasal sembolü"**B**"olan kimyasal elementtir. Bor bir yarı metaldir. Gerek Güneş Sistemi'nde gerek Dünya'nın kabuğunda düşük miktarlı bir elementtir. Buna rağmen, doğada rastlanan bileşiklerinin (borat minerallerinin) suda çözünürlüğü nedeniyle belli yerlerde yüksek yoğunlukta bulunabilir. Elemental bor doğada bulunmaz. Endüstride yüksek saflıkta bor zorlukla elde edilebilir çünkü bor, karbon ve başka elementlerle bileşikler oluşturur. Borun çeşitli allotropları vardır: amorf bor kahverengi bir tozdur; kristal bor ise siyah, son derece sert (Mohs sertlik skalasında yaklaşık 9,5) ve oda sıcaklığında düşük iletkendir. Elemental bor, yarı iletken endüstrisinde bir katkı malzemesi olarak kullanılır.

Bor bileşiklerinin ana kullanım alanları, çamaşır tozunda beyazlatıcı olarak (sodyum perborat) ve ısı yalıtımında kullanılan cam elyafının boraks bileşeni olaraktır. Bor bileşiklerinin ayrıca, yüksek kuvvetli düşük ağırlıklı yapısal malzemelerde özelleşmiş rolleri vardır. Camlar ve seramiklerde onların ısı şokuna dayanıklı olması için kullanılır. Bor içeren reaktanlar organik bileşiklerin sentezinde kullanılırlar, ve boron içermeyen bazı ilaçların yapımında ara ürün olurlar.

Biyolojide boratlar memelilere düşük düzeyde toksiktir (sofra tuzu kadar) ama eklem bacaklılarda çok daha etkilidirler. Bor içeren doğal bir antibiyotik bilinmektedir. Bitkilerde az miktarda bor hücre duvarının sertleşmesi için gereklidir, bu yüzden toprakta borun varlığı bitki büyümesi için gereklidir.

Çalışmada kullanılan bor çözeltisi, Eti Maden İşletmelerinden elde edilen %99.9 saflıktaki borik asitten (H_3BO_3) yola çıkarak hazırlandı.

3.2 Yöntem

Doğal zeolitin karakterizasyonunda; yüzey alanı analizi için surface area analyser Micromeritics Gemini VII (nitrogen physico-sorption at 77 K), FT-IR analizi için Perkin Elmer Spectrum BX, XRD analizi için Philips X'Pert Pro (with Cu Ka radiation), element analizi XRF için METEC-

Spectro IQ-I), Taramalı elektron mikroskopisi için Philips XL-30S FEG, termogravimetrik analizi için Perkin Elmer-Diamond TG/DTA ve Zeta Potansiyeli ölçümleri için Zetameter 3.0 cihazları kullanıldı.

Modifikasyon işlemi öncesinde, numuneler HCl asit çözeltisi ile 24 saat süreyle muamele edildi. Saf su ile 10'ar kez yıkandıktan sonra numuneler 105 ºC de kurutulmuş ve polipropilen tüplerde saklandı.

Adsorpsiyon sonuçlarını analiz etmek için; Perkin Elmer marka UV-Vis Spektrofotometre ve Varian SpektrAA 220 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi cihazı kullanıldı. pH ayarlamaları Hanna 221 model pH metre ile yapıldı.

3.3 Numune Hazırlama

3.3.1 Asit ve Peroksit Aktivasyonu

Kırılıp öğütülerek 355 mikron metre boyutuna çekilen klinoptilolit numuneleri daha sonrasında safsızlıklardan arındırılma işlemi için HCl ve H_2O_2 ile muamele edildi. 1M lık HCl ve 50% lik H_2O_2 içerisine eklenen doğal klinoptilolit numunesi 1 gün boyunca manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak safsızlıkların giderilmesi ve klinoptilolitin aktivasyonu gerçekleşdi. Bu işlemi takiben, numuneler 100ºC lik sıcaklıkta etüvde 1 günlüğüne bırakılarak kurutulmuşlardır.

3.3.2 Isıl Aktivasyon

Çalışmada kullanılan zeolit örnekleri metal iyonları ile modifikasyona tabi tutulmadan önce ısıl aktivasyona maruz bırakıldı. Bu işlemin amacı, zeolit yapısında bulunan suyun bir miktarını uzaklaştırarak gözenekli yapıya sahip olan zeolitin yüzey alanını genişletmektir. Modifikasyon uygulanmadan önceki 4 saat boyunca etüvde 250°C de bekletilen zeolit daha sonra metal tuzlarıyla bir çözelti içerisinde karıştırıldı.

3.3.3 Metal İyonlarıyla Modifikasyon

Isıl aktivasyondan alınan zeolit örnekleriyle, metal iyonlarının (Na, K, Ca, ve Zn) klorür bileşikleriyle iyon değişimine dayanan bir karıştırma uygulandı.

Her bir klinoptilolit formu için literatürde belirtilen miktarlara bağlı olarak hazırlanan çözeltiler 24 saatlik karıştırma işleminden geçirildi. Daha sonra 60ºC de etüvde kurutulup desikatörde saklandı.

Hazırlanan numuneler ve doğal zeolitin yoğunluğunun belirlenmesi için piknometre kullanıldı. Yüzey alanlarının tespiti için yüzey alan analizörüne başvuruldu. Katyon değişim kapasiteleri ise alev fotometresi kullanılarak belirlendi.

3.4 Kullanılan Cihazlar ve Analizler

3.4.1 X-Işını Floresans (XRF) Spektroskopisi

Dalga boyu dağılımlı X-ışını floresans tekniği (Wavelength Dispersive, WDXRF), Enerji dağılımlı X-ışını floresans tekniği (Energy Dispersive, EDXRF) ve Toplam yansıma XRF tekniği (TXRF) şeklinde üç teknik mevcuttur (Erlik, 2013).



Şekil 13. XRF Ölçüm cihazı Spectro IQ II

(MAM İYTE Laboratuvarı)

3.4.2 Dalga Boyu Dağılımlı X-Işını Floresans Tekniği (WDXRF)

Dalga boyu ayırımlı XRF spektrometrelerinde, örnekten yayınlanan floresans X-ışınları bir kristal üzerine düşürülür ve Bragg yasasıyla dalga boyu ölçülür.

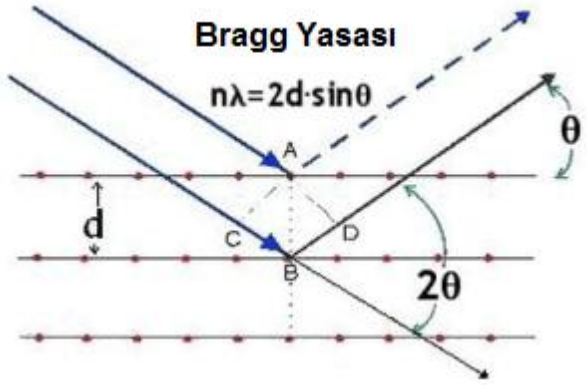
Bragg yasası: $n\lambda=2d\sin\theta$

θ:gelen ışının kristal yüzeyi ile yaptığı açı

n:tam sayı

λ:dalga boyu

d:kristal düzlemleri arası uzaklık

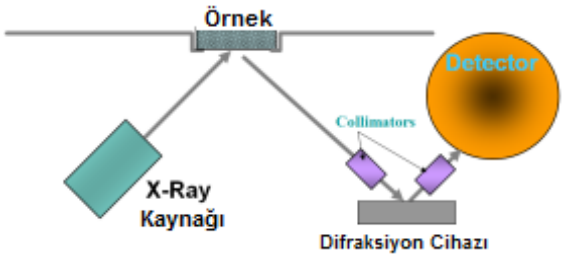


Şekil 14. Bragg Yasası

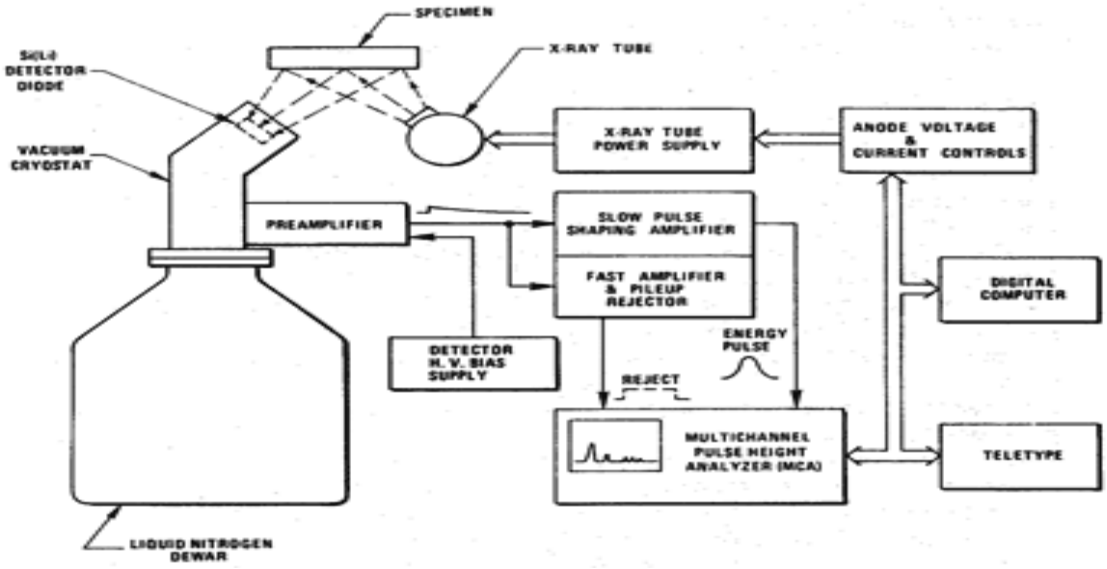
WDXRF spektrometresi ile istenen elementlerin saptanmasında, tüm açılar taranır ve bu işlem farklı tipte birkaç kristal kullanarak yapılır ancak bu şekilde Sodyum'dan Uranyum'a kadar tüm elementler saptanabilir. Bu zaman alıcı bir işlem olup yarım saat ile birkaç saat arasında zaman alır. Buna karşın toplam belirleme süresi olan bu birkaç saatten, her bir elemente düşen zaman çok azdır (Erlik, 2013).

3.4.3 Enerji Dağılımlı X-Işını Floresans Tekniği (EDXRF)

X-ışınlarının enerjisini doğrudan doğruya ölçerken ışınların oluşturdukları spektrum enerji başına sayma sayısıdır. Enerji dağılımlı spektrometresinde, örnekte mevcut olan her bir değişik elementten gelen saymalar aynı anda saptanır. Sayma sayıları çok az olup eser miktardaki elementler için en çok 10 dakika sarf edilir. EDXRF kısa dalga boylu X-ışını yayınlan elementlerinin analizinde üstünlük taşımaktadır (Erlik, 2013).



Şekil 15. Enerji dağılımlı X-Işını floresans tekniği (EDXRF)



Şekil 16. EDXRF spektrometrenin blok diyagramı

(Jenkins ve diğerleri, 1995)

3.4.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir.

Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir (Skoog ve diğerleri, 2007).



Şekil 17. Taramalı elektron mikroskobu Phillips XL-30s Feg

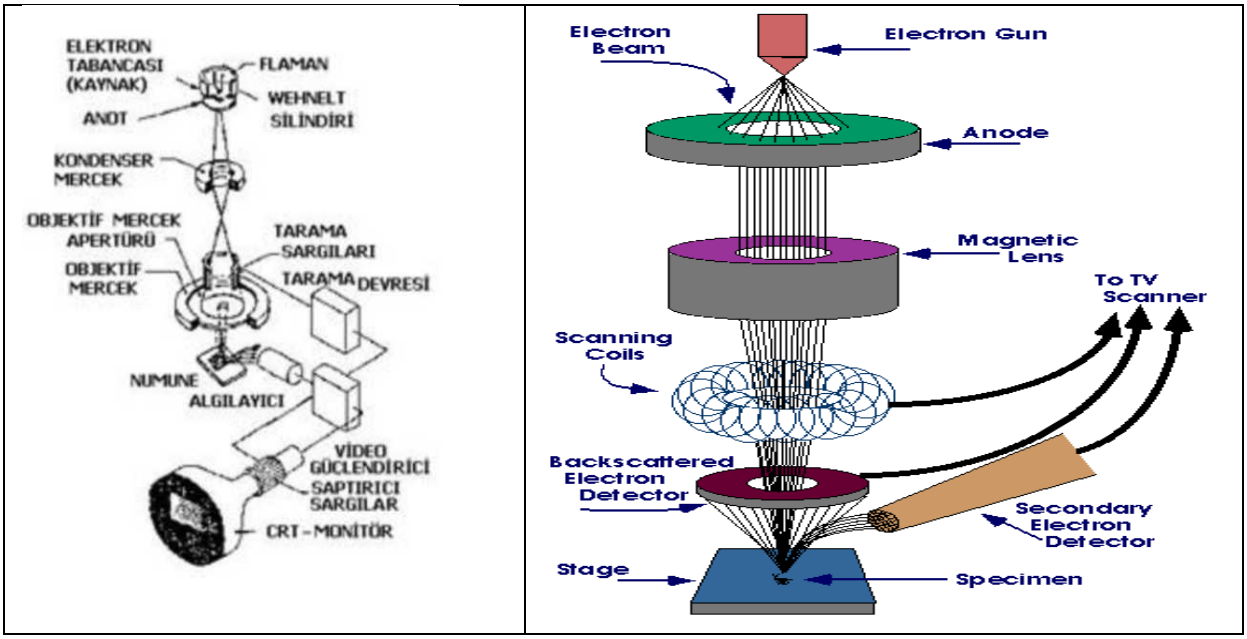
(MAM İYTE Laboratuvarı)

3.4.4.1 Çalışma prensibi

Taramalı Elektron Mikroskobu Optik Kolon, Numune Hücresi ve Görüntüleme Sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır (Şekil 18).

Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası bulunmaktadır. Bunun yanı sıra, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır.

Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışımaları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.



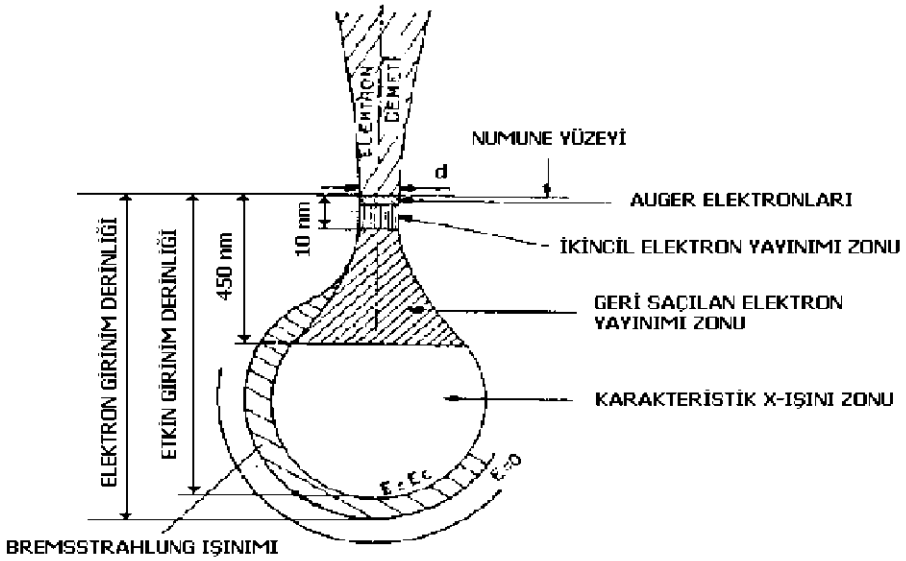
Şekil 18. SEM şeması

(Taramalı Elektron Mikroskobu, 2012)

3.4.4.2 Demet numune etkileşimi ve sonuçları

Yüksek voltaj altında ivmelendirilen elektron demeti ile numune arasındaki etkileşim sonuçları Şekil 2.4'de şematik olarak gösterilmektedir. Bu girişim hacmi su damlası görünümü olarak tanımlanır. Yüksek enerjili demet elektronları numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar numune yüzeyi hakkında bilgi taşır ve Auger Spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron (sekonder elektron) olarak

tanımlanır. İkincil elektronlar numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilir. İkincil elektronlar numune yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için numunenin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır.



Şekil 19. Elektron demeti ve numune etkileşimi

(Taramalı Elektron Mikroskobu, 2012).

3.4.5 X-Işını Kırınımı (XRD)

1912 yılında Von Laue tarafından keşfedildikten sonra, X-ışınları kırınımı bugüne kadar endüstri ve bilime çok önemli bilgi akışı sağladı. Örneğin: kristal malzemelerin, atomların geometrik düzeni (örgü yapısı) ve aralarındaki mesafe hakkındaki bilgilerin çoğu doğrudan kırınım çalışmaları ile tayin edildı. Ayrıca bu tür çalışmalar metallerin, polimerik malzemelerin ve diğer katıların fiziksel özelliklerin çok daha iyi anlaşılmasına katkıda bulunmuşlardır. X-ışınları kırınımı son zamanlarda steroidler, vitaminler ve antibiyotikler gibi karmaşık doğal maddelerin yapılarının aydınlatılmasında çok önemli rol oynamaktadır.

X-ışınları kırınımı kristalin bileklerin kalitatif olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. X-ışınları toz kırınım yöntemi ise, katı bir numunedeki bulunan bileşikler hakkında kalitatif ve kantitatif bilgi sağlayabilen tek analitik yöntemdir. Örneğin, toz yöntemli bir katı numunedeki KBr ve NaCl yüzdeleri tayin edilebilir. Diğer analitik yöntemlerde sadece numunedeki K+, Na+, Br" ve Q~ yüzdeleri tayin edilebilir. X-ışınları toz yöntemleri her bir kristalin madde için x-ışını kırınım modelinin sadece o kristale özgü olması temeline dayanır. Böylece eğer numunenin kırınım deseni literatürle karşılaştırıldığı maddenin literatürdeki kırınım deseni ile tam uyarsa (kırınım açıları aynı olursa), numunenin kimyasal yapısı bulunabilir. Şekil 21' de X-ışını spektrofotometresinin önemli bileşenleri görülmektedir (Skoog ve diğerleri, 2007).

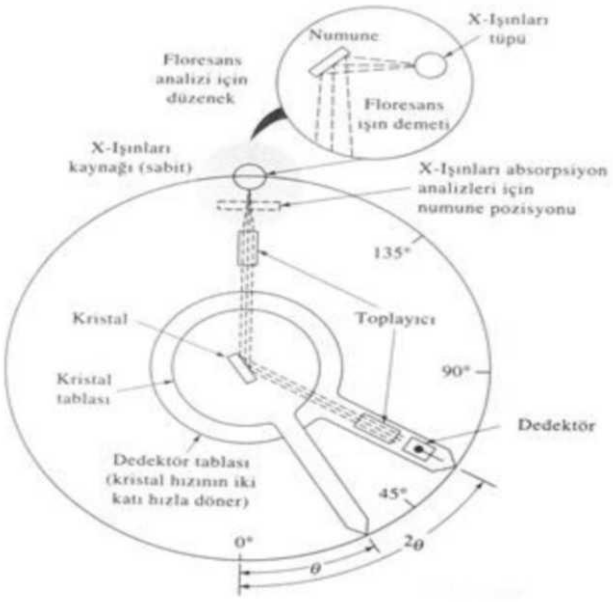


Şekil 20. XRD Ölçüm cihazı Phillips x'pert Pro

(MAM İYTE Laboratuvarı)

3.4.6 Otomatik Difraktometreler

Kırınım desenleri Şekil 21'de görülen sisteme benzer otomatik cihazlarla elde edilir. Burada kaynak, uygun filtreleri bulunan bir X-ışını tüpüdür. Tek kristal çıkarılarak yerine toz edilmiş numune yerleştirilir. Bu tür cihazların avantajı şiddet ölçümleri için yüksek kesinlik otomatik veri ayıklama rapor sunmasıdır.

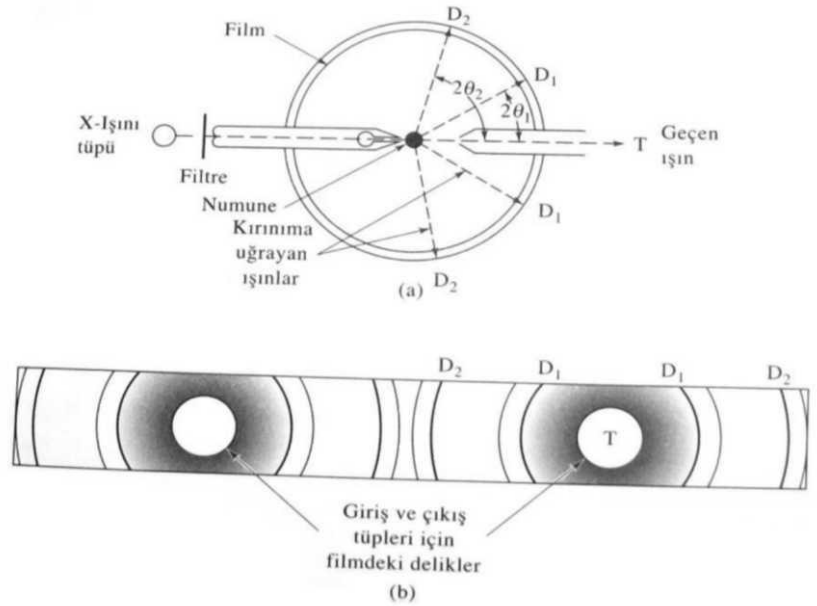


Şekil 21. X-ışını monokromatörü ve dedektörü

(Skoog-Holler-Nieman, 2007).

3.4.7 Fotografik Kayıt

Toz kırınım desenlerinin kaydedilmesinde, özellikle numune miktarı az olduğunda başvurulan ve halen kullanılan klasik yöntem fotoğrafik kayıttır. Bu amaçla kullanılan en yaygın cihaz, Şekil 2.6 (a)'da şematik olarak gösterilen Debye-Scherrer toz kamerasıdır. Burada bir X ışınları tüpünden gelen ışın demeti hemen hemen monokromatik bir demet elde etmek üzere filtrelenir ve dar bir tüpten geçirilerek paralel hale getirilir. Daha sonra kırınıma uğramış ışınlar (T) dar bir çıkış tüpünden geçerek doğrudan kameranın dışına ulaşırlar. Kameranın kendisi silindirik olup, iç çeperi etrafına bir film şeridini yerleştirecek şekilde tasarlandı. Silindirin iç çapı çoğunlukla 5,73 veya 11,46 cm olup seçilen çapa göre filmin her bir milimetresi sırasıyla 1,0 veya 0,5 derecelik 0 açısına karşı gelmektedir. Numune ayarlanabilir bir sistemle ışın demetinin merkezine yerleştirilir.



Şekil 22. (a) Bir Debye-Scherrer toz kamerasının ve (b) banyo edilmiş şeridinin şeması D_1 D_2 ve T kameralarındaki filmin pozisyonlarını göstermektedir. (b) ışınlara tutulduktan sonra banyo edilen filmi göstermektedir. Her çizgi serisi *(D_1D_2* vb.) bir kristal düzlemleri grubunun sağladığı kırınımı temsil etmektedir

(Skoog ve diğerleri, 2007)

3.4.8 Ultraviyole (UV)/Görünür Bölge Spektrofotometre

Ultraviyole ve görünür ışınların absorpsiyonu çok sayıda inorganik ve organik bileşiğin kantitatif analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Moleküler absorpsiyon spektroskobi b cm ışın yoluna sahip ışık geçirgen bir kapta bulunan bir çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbanısının (A) ölçümüne dayanır. Normal olarak absorbans, absorpsiyon yapan analitin derişimi ile aşağıdaki eşitlikte belirtildiği gibi, doğrusal olarak değişir (Skoog ve diğerleri, 2007):

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = abc$$

Bu eşitlik Beer yasasının matematiksel gösterimidir. Burada A; absorbansı, T; geçirgenliği *P* ve P_0;

ışının gücünü, a;molar absorptiviteyi, b;ışın yolunu, c ise konsantrasyonu göstermektedir.



Şekil 23. UV-Vis Spektrofotometresi Shimadzu UV-1800

(CBÜ Fizikokimya Araştırma Laboratuvarı)

UV görünür bölge spektrofotometresi çalışma ilkesi

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi 110-1100 nm dalga boyları arasındaki ışığın *b* ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (A) ölçümüne dayanır. Bu absorpsiyon daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır, bunun sonucu olarak moleküler absorpsiyon spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır. UV/GB spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin analizinde kullanılmaktadır.

UV/GB bölgesindeki geçişler:

p, s ve n orbitalleri arasındaki geçişler (organik moleküllerde)

d ve f orbitalleri arasındaki geçişler (koordinasyon komplekslerinde)

Yük aktarım geçişleri (hem organik moleküller ve hem de komplekslerde)

p, s ve n orbitalleri arasındaki geçişler

Organik bileşiklerde 185 nm den daha düşük dalga boylu ışınları absorplayan geçişleri incelemek zordur, çünkü vakum UV bölgesine düşer.

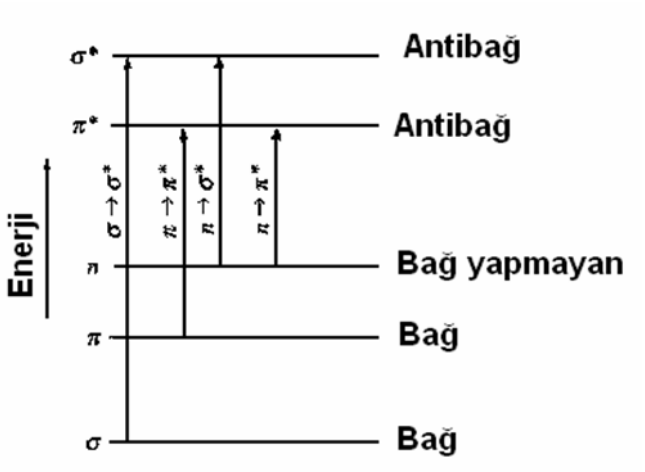
Bir organik molekülde absorpsiyona neden olan elektronlar şunlardır;

bağ elektronları (p ve s bağ orbitallerindeki elektronlar)

Oksijen, kükürt, azot, halojenler gibi atomların çevresinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftleri (n bağ yapmayan orbitaldeki elektronlar)

Çoğu kez, bağ yapmayan orbitalin enerji seviyesi, bağ ve antibağ (karşıbağ) orbitallerinin enerji düzeylerinin arasında yer alır. Şekilde gibi, organik moleküllerde dört tür elektronik geçiş olasıdır:

sà s*, nà s*, n àp*, ve p àp*.

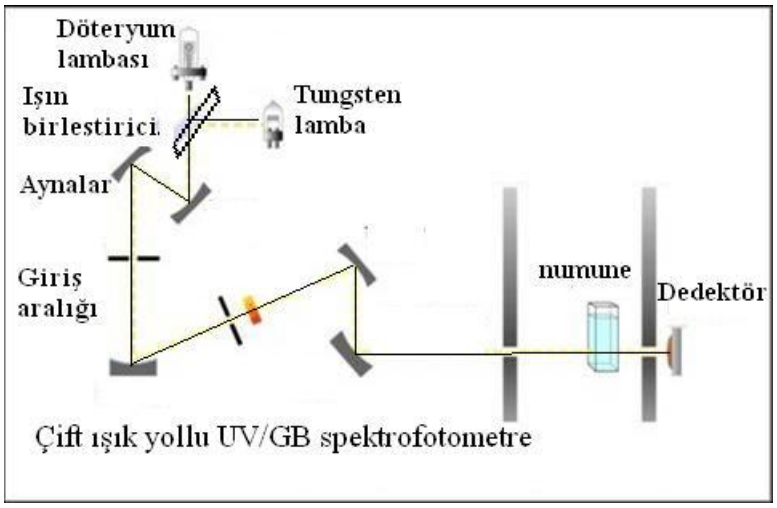


UV/GB Spektrofotometre kısımları

Tek ışık yollu spektrofotometrelerde aynı dalga boyunda çözücüye karşı Işık yolu kapatılarak sıfır geçirgenlik ayarı ve de ışık yolu açılarak %100 geçirgenlik ayarı yapılır. Aynı dalga boyunda analit içeren çözeltinin absorbansı ölçülür.

Çift ışık yollu cihazlarda her dalga boyu için ayrı ayrı 0 ve 100 ayarları yapmak yerine, monokromatörden çıkan ışık eşit şiddete iki demete bölünerek birinin ölçülecek örneğe diğerinin çözücünün bulunduğu kaba gönderilmesiyle ölçüm süresi azaltılır. Böylece örnekteki geçirgenlik değeri sürekli olarak çözücününki ile karşılaştırılmış olur (Fırat Üniversitesi Kimya Bölümü, 2012)

.



Şekil 24. UV cihazı çalışma şeması

(Fırat Üniversitesi Kimya Bölümü, 2012)

Işık Kaynakları UV ve GB de Döteryum, W, H_2, Civa buhar ve Xe lambası gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Tungsten (W) lambası görünür ve yakın IR arasında ışık yayar. Elektrik akımı ile ısıtılan tungstenden yayılan ışık bir siyah cisim ışıması olup, 320 nm ile 3000 nm arasındaki bölgeyi kapsar. UV bölgede en çok kullanılan (180-380 nm) hidrojen ve döteryum elektriksel boşalım lambalarıdır. Düşük basınçta (5 mmHg) H_2 veya D_2 gazı içeren bu lambalarda 40 V luk doğru akım

uygulanarak elektriksel boşalım elde edilir. Xe ark lambası 150-700 nm de ışık yayar. Civa buhar lambası her iki bölgede de ışıma yayar.

Monokromatörler : UV/GB de monokromatör olarak prizma veya optik ağ kullanılır (Fırat Üniversitesi Kimya Bölümü, 2012)

3.4.9 BET Yüzey Analizi

Bu cihaz ile Brunauer, Emmet ve Teller (BET) metoduyla 77K'deki sıvı azot ortamında, azot (N_2) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak yüzey alanı ve gözeneklilik ölçümü yapılmaktadır.

BET cihazı ile seramik, adsorban, aktif karbon, katalistler, boya ve kaplama ürünleri, implantlar, jeolojik numuneler, elektronik ve kozmetik sektörlerinden gelen örnekler analiz edilebilmektedir. Analiz sonuçlarında tek ve çok noktalı BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, BJH gözenek boyutu dağılımı değerleri verilmektedir (Akçaman, 2012; Sarıkaya, 1997).

BET doğrusunun eğim ve kaymasından elde edilen denklemlerin ortak çözümünden bulunan n_m tek tabaka kapasitesi $A= n_m L a_m$ eşitliğinde kullanılarak özgül yüzey analizine geçilir.

Avagadro sabiti L=6,02x10 mol ve N_2 molekülünün adsorplandığı yüzeyde kapladığı alan a_m=16,2x10 m olarak verildiğine göre azot adsorpsiyonundan bulunan n_m ya da v_m şeklindeki tek tabaka kapasitesi ile

$A/m^2\ g^{-1}$=97524 (nm/molg^{-1}) = 4,35 (vm/cm^{3}g^{-1}) Eşitliğinden özgül yüzey alanı hesaplanır.



Şekil 25. Yüzey alanı ve gözenek boyutu ölçüm cihazı- Micromeritics Gemini VII

(CBÜ Fizikokimya Araştırma Laboratuvarı)

3.4.10 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termal analiz, maddeye kontrollü sıcaklık programı uygulandığında, maddenin veya reaksiyon ürünlerinin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir grup tekniğidir.

Termogravimetrik analizde kontrol edilen bir atmosferdeki bir numunenin kütlesi sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak artan sıcaklığa karşı kaydedilir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin zamana

karşı grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır.

Termogravimetri için çağdaş, ticari cihazlarda başlıca duyarlı bir analitik terazi, fırın, inert gaz atmosferi temin etme sistemi, cihaz kontrolü ve veri değerlendirilmesi için mikro bilgisayar bulunmaktadır (Şekil 26).

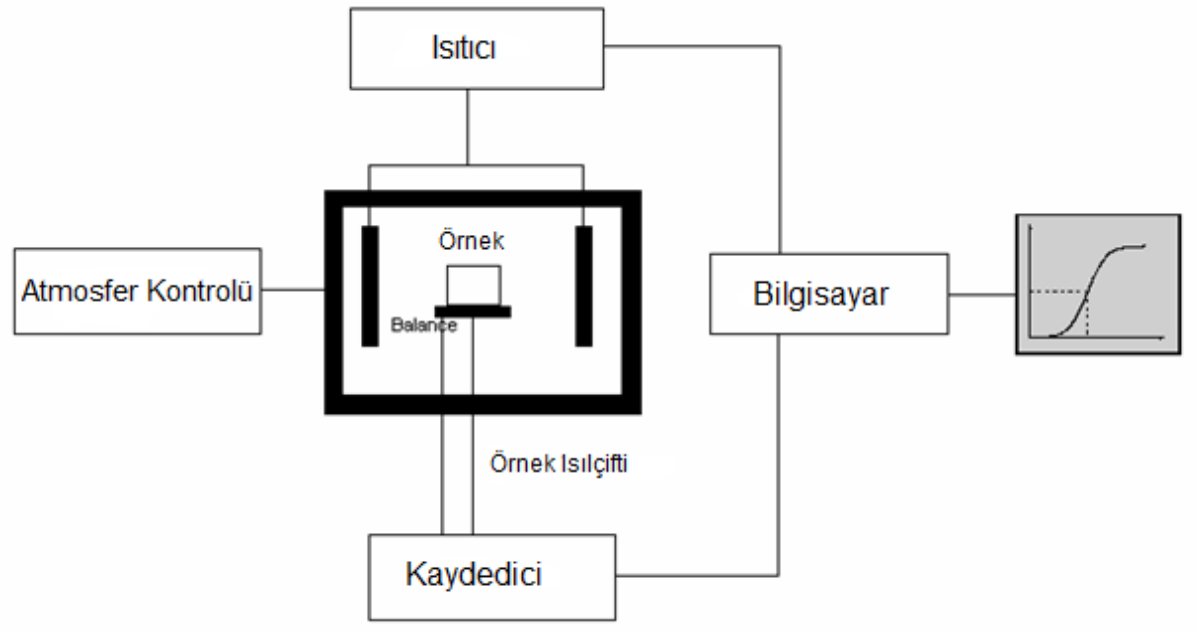
Termoterazi cihazı ile örnek hem ısıtılır hem de kütlesindeki değişim izlenir. İlk ve son sıcaklık, sıcaklıktaki artış hızı kontrollü olarak ayarlanır. Fırın sıcaklığı bir sıcaklık algılayıcı cihaz (termal sıcaklık çifti) ile izlenir. Kütle ölçümleri ise yüksek duyarlılığa sahip mikro terazilerle



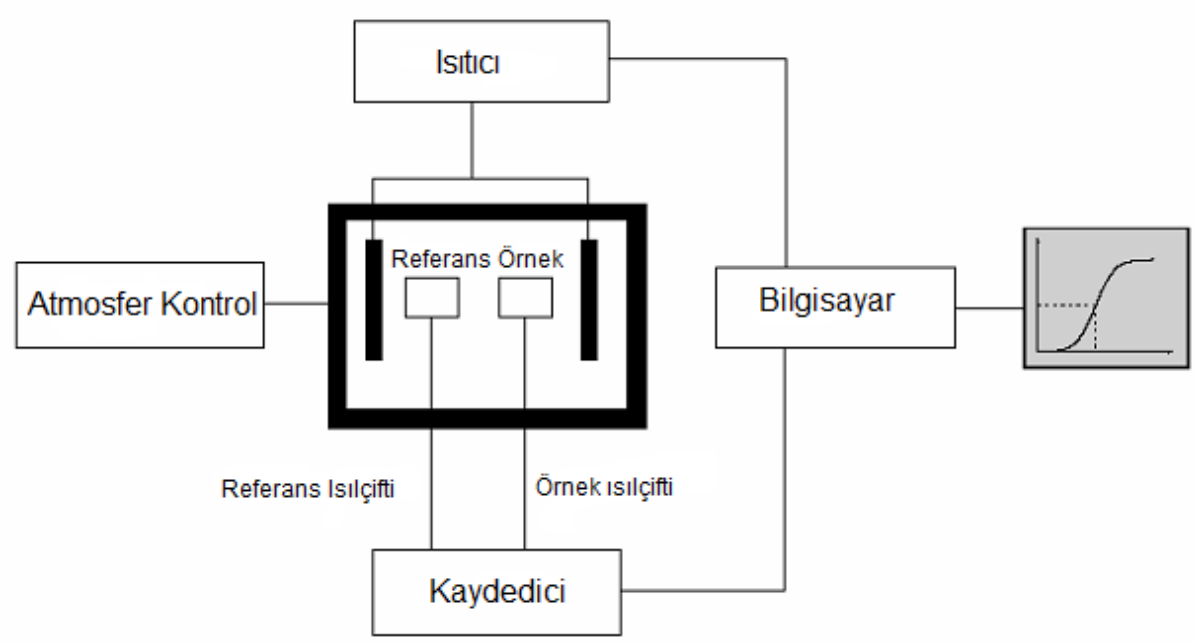
Şekil 26. TG-DTA Ölçüm cihazı- Perkin Elmer Diomand TG/DTA

(MAM İYTE Laboratuvarı)

yapılır. Terazi kolu kuvarstan yapıldı ve bir elektromıknatısın kutupları arasına yerleştirilmiş bir metalik kola tutturulur. Terazinin koluna ışığa duyarlı null dedektör bağlanır. Terazide oluşan hareket, dedektör üzerinde ışık demetinde gerçekleşen sapmanın gözlenmesiyle saptanır. Işık demetindeki sapma elektromıknatıstan geçen akımın değişmesine neden olur. Bu akım incelenen örneğin kütlesine bağlıdır ve izlenir. Oluşan elektrik sinyalleri monitörde görüntülenir (Şekil 27-28) (Skoog ve diğerleri, 2007; Gündüz, 1999).



Şekil 27. Termogravimetrik analiz sisteminin şematik diyagramı

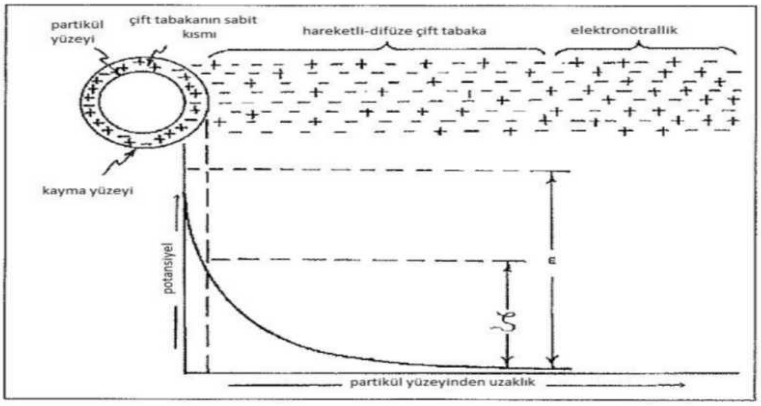


Şekil 28. Diferansiyel termal analiz sisteminin şematik diyagramı

3.4.11 Zeta Potansiyeli

Kolloidal partiküller dispersiyon ortamında iyon adsorbe ederler. Pozitif ve negatif olarak yüklenirler. Her partikül pozitif ve negatif yüklü oluşuna göre aksi yöndeki iyonlarla çevrilebilirler.

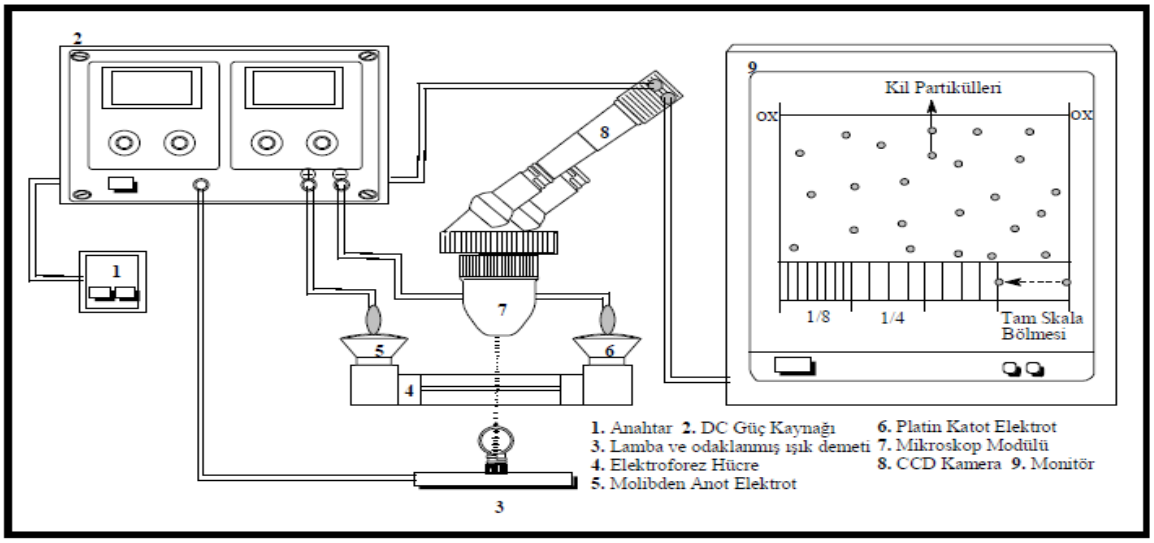
Tek tabakalı (monomoleküller) bir yapı oluşur. Bu tabakanın etrafında da partiküle bağlı olmayan, hareketli ikinci iyon tabakası yer almaktadır. Bu tabakaya Helmholtz çift tabakası veya hareketli difüze çift tabaka denir. Partikül yüzeyine yapışmış olan elektriksel tabakanın potansiyeline elektro termodinamik potansiyel veya Nernst potansiyeli denir. Çift tabakanın dışında da pozitif iyonların negatif iyonlara eşit olduğu nötral bir alan vardır. Partikülün yüzeyi ile bu nötral bölge arasındaki potansiyel farkına zeta potansiyel denir (Şekil 29). Diğer bir deyişle, zeta potansiyeli partikülün yüzeyi üzerindeki net etkili yükü göstermektedir. Zetametre ile ölçülür ve birimi milivolttur (mV) (Acartürk ve diğerleri, 2009; Akçaman, 2012; Demirbaş, 2006).



Şekil 29. Zeta potansiyelin şematik olarak gösterimi

(Acartürk ve diğerleri, 2009).

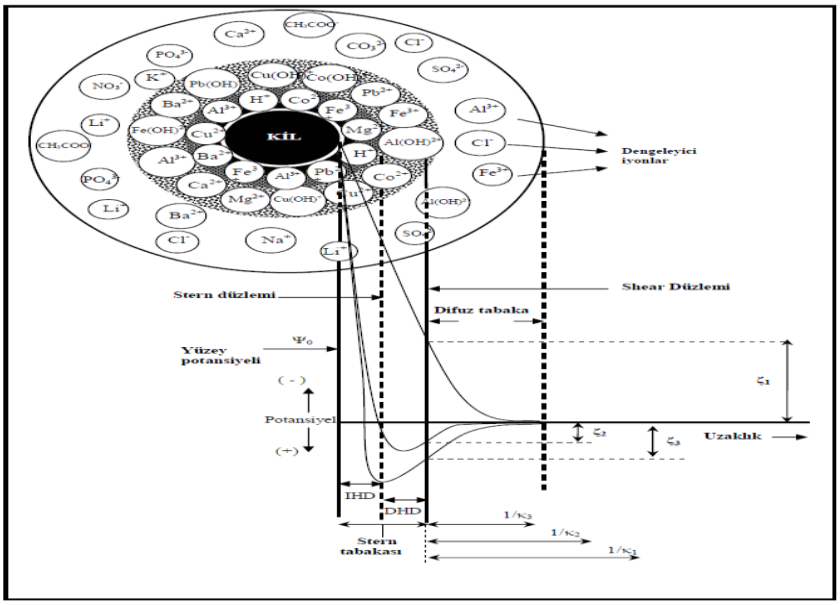
Zeta potansiyeli, bir süspansiyondaki parçacıklardan herhangi biri tarafından sergilenen fiziksel bir özelliktir. Süspansiyon ve emülsiyonların formüllerini optimize etmekte kullanılabilir ve uzun süreli kararlılığın tahmininde de yardımcı olur. Artı veya eksi olması parçacığın yüzeyinin elektriksel yükünü gösterir. Çözelti içerisindeki bir parçacığın zeta potansiyel çözeltinin pH'sine, ortamda bulunan organik veya inorganik iyonlara (elektrolitlere) ve bu iyonların konsantrasyonuna ve ayrıca ortamın (çözeltinin) cinsine bağlıdır.



Şekil 30. Zeta Metre 3.0 cihazının sematik gösterimi

(Demirbaş, 2006)

Zeta potansiyelinin büyüklüğü, kolloidal sistemin kararlılığının bir göstergesidir. Eğer süspansiyondaki tüm parçacıklar büyük bir eksi ya da artı zeta potansiyeline sahip ise, birbirlerini itmeye meyillidirler ve böylece parçacıkların biraraya gelme eğilimleri bulunmayacaktır (Şekil 31). Değerin düşürülmesi, parçacıkların bir araya gelmelerini ve floküle olmalarına olanak sağlar.



Şekil 31. Elektriksel çift tabaka ve özellikleri

Şekil 31 da kullanılan cihazın akım şeması Şekil 33 de ise bir resmi görülmektedir



Şekil 32. Zeta Potansiyeli Ölçüm cihazı- Zetameter 3.0

(Balıkesir Üniversitesi- Kimya Bölümü)

3.4.12 Atomik Absorpsiyon Spektrokopisi (AAS)

Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS), gaz halindeki ve temel enerji düzeyinde bulunan atomların, UV ve görünür bölgedeki ışığı absorblaması ilkesine dayanır. Işıma şiddetindeki azalma ortamda absorbsiyon yapan elementin derişimi ile doğru orantılıdır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde metallerin çoğu ile az sayıda ametal analiz edilir. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde element, elementel hale dönüştürüldükten sonra buharlaştırılır ve kaynaktan gelen ışın demetine maruz bırakılır.

Aynı elementin ışın kaynağından gelen ışınları absorplar. Sulu numune bir alev içine yükseltgen gaz karışımı ile püskürtülür. AAS' nin temel çalışma prensibi gaz halindeki atomların ışığı absorplaması ilkesine dayandığı için hazırlanan çözeltinin gaz halindeki atomlarına dönüştürecek bir atomlaştırıcıya ihtiyaç duyulmaktadır. AAS' de alevli ve elektrotermal olmak üzere iki çeşit atomlaştırıcı kullanılmaktadır (Akçaman, 2012).



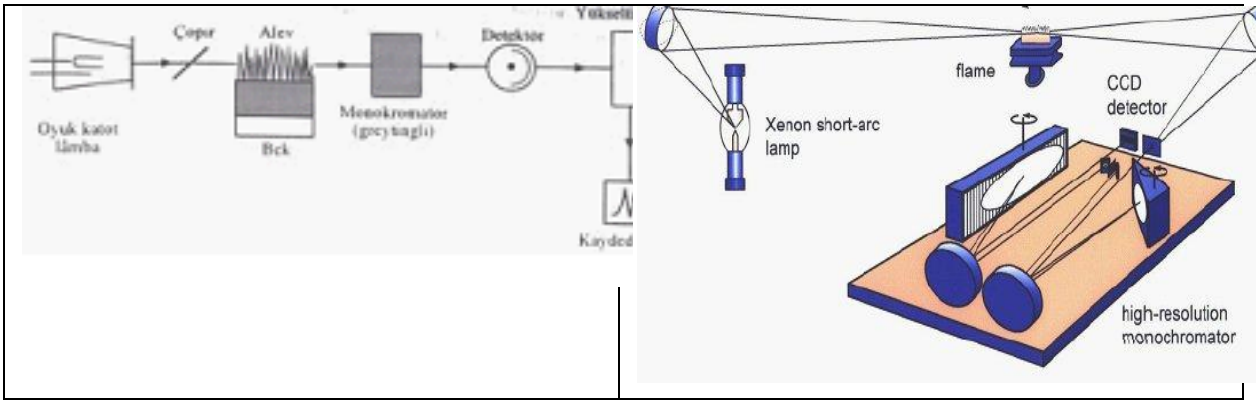
Şekil 33. AAS Ölçüm cihazı Varian SpectrAA 220

(CBÜ Enstrümental Analiz Laboratuvarı)

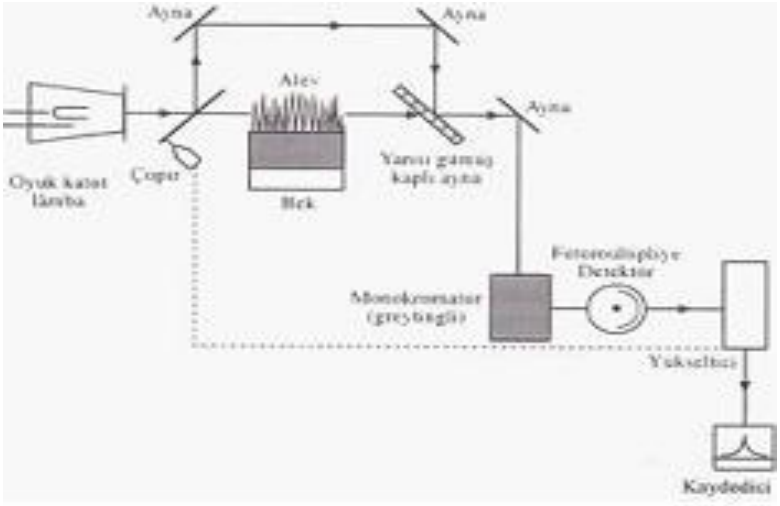
Diğer bir atomlaştırıcı olan elektrotermal atomlaştırıcı olarak grafit fırın adı verilen 2-3 cm uzunluğunda 1 cm iç çapındaki tüp kullanılır. Bu tüpün her iki yanına bağlanmış direnç telleri ile ısıtma yapılır. Fırın elektriksel dirençle 3000 ^{o}C' ye kadar istenirse kademeli olarak ısıtılabilmektedir. Alevli sistemlere göre daha pahalı fakat daha avantajlıdır. Özellikle ağır metal elementlerinin analizinde ppb düzeyine kadar inebildikleri için daha fazla tercih edilmektedir.

Atomik absorbsiyon spektrofotometresi, elementel analizlerde kullanılan önemli bir araçtır. Örnekteki aranan elementler, o elemente has dalga boyundaki ışığı soğurması yardımıyla bulunmaktadır. Katot lambada, aranan elementin dalga boyu genelde elementin kendisinin uyarılması ile elde edildiği için, örnekteki miktarlar için keskin sonuçlar verebilmektedir. Genellikle metaller için kullanılır (Akçaman, 2012).

AAS düzeneğinde ışık kaynağından çıkan ışın, absorblamanın gerçekleştiği alevli bölümden geçer. Absorplanan ışın monokromotör denilen kısımda değerlendirilerek (absorbans ölçülerek), gerekli veriler elektronik sisteme yada kollu göstergeye veri olarak aktarılır. Sistem, görüldüğü gibi basit bir düzenekten oluşmaktadır.



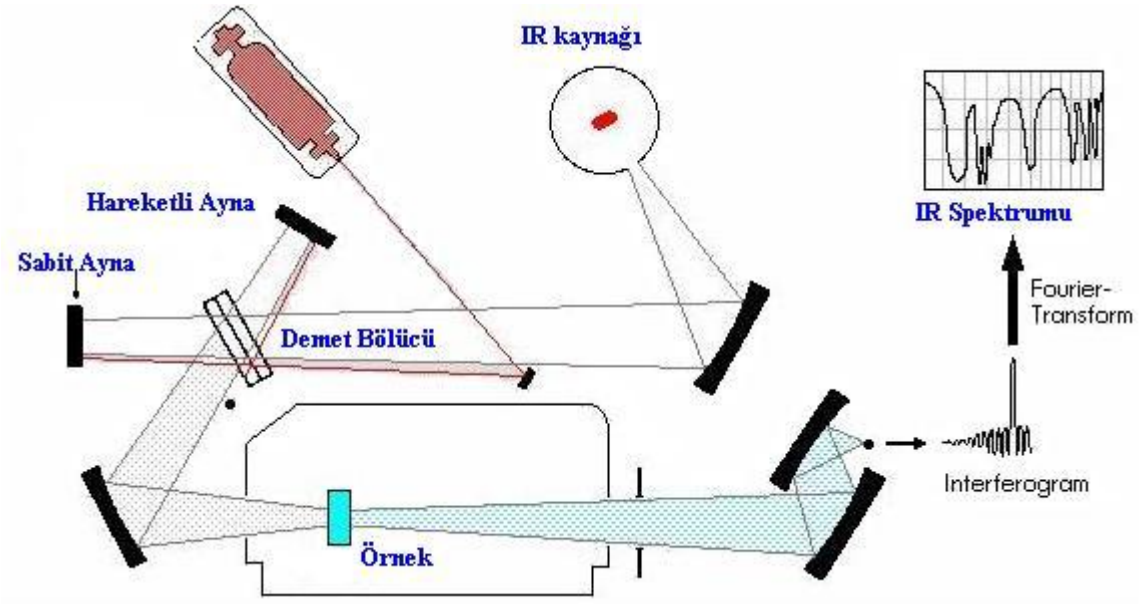
Şekil 34. Tek ışın yollu bir atomik absorpsiyon cihazının şeması



Şekil 35. Çift ışın yollu bir atomik absorpsiyon cihazının şeması

3.4.13 FTIR (Fourier İletim Kızılötesi)

İnfrared spektroskopisi basit ve güvenilir bir ölçüm tekniği olduğundan hem araştırmada hem de sanayide sıklıkla kullanılmaktadır. IR spektroskopisinde, amaç herhangi bir bileşiğin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak veya yapısındaki değişiklikleri incelemektir. Bileşiğin alınan IR spektrumu ile yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik veya alifatik olduğuna dair bir bilgi edinebiliriz. Bu yöntem tek başına çok aydınlatıcı olmamaktadır. Diğer spektroskopik yöntemlerde destekleyici olarak kullanılmalıdır.



Şekil 36. FT-IR cihazı şeması

Sıvı ya da katı maddelerin içerdiği kimyasal bağların analizinde kullanılabilmektedir. Elektromanyetik ışınımın molekül ile etkileşimini inceler ve molekülün yapısı hakkında bilgi verir. Moleküllerin titreşim frekanslarından molekülün yapısı hakkında bilgi edinmek mümkündür ve moleküllerin titreşim frekansları infrared spektroskopik yöntem ile incelenebilir. IR spektroskopisinde katı, sıvı, gaz ve çözelti halindeki örneklerin spektrumları alınabilir. Spektrum almadan önce "background" ölçüm almak önemlidir. Örnek eğer katı, sıvı veya gazsa havaya, çözelti ise çözücüye karşı "background" ölçümü alınır (Skoog ve diğerleri, 2007).

IR atlası olarak adlandırılan ve saf bileşiklerin spektrumlarının yer aldığı bir atlas bulunmaktadır. Alınan spektrumlar bu atlastaki spektrumlarla da karşılaştırılabilir. Ayrıca cihazlarla birlikte IR kütüphaneleri temin edilebilmekte ve alınan spektrumlar bu kütüphanelerle kıyaslanabilmektedir. Bu şekilde hakkında yapısal bilgi sahibi olunmayan maddelerin yapısal çözümlemesi daha kolay yapılabilmektedir (Aletli analiz ders notları, 2003).

ATR Metodu: Kati, sıvı, jel, ince film tabaka, yumuşak katılar için kullanılır.
KBr Pellet Metodu: Agat havanda KBr ile öğütülen numune 200 bar basınçla preslenip pellet haline getirilir. KBr görünür bölge dışında kaldığından alınan spektrum sadece numuneye aittir.
Çözelti Metodu: İçinde su içermeyen çözülmüş numuneler NaCl, KBr pencerelerde çekilmektedir.



Şekil 37. FTIR Ölçüm cihazı- Perkin Elmer FT-IR System / Spectrum BX

(CBÜ Enstrümental Analiz Laboratuvarı)

Çalışma prensibi:

Işık kaynağından ayrıldıktan sonra bir Işın Ayırıcı'ya (beamsplitter) gelir. Burada ışın hem sabit aynaya hem de hareketli ayna gönderilir. Daha sonra ışınlar aynadan yansıyarak Işın Ayırıcıya geri gelir. Buradan da örneğin bulunduğu yere gider. Örnek ile etkileşen ışın heterokromatik yapıdadır. IR spektroskopisinde monokromatörden geçirilen bu ışın tek dalga boyuna indirilir, yani ışın monokromatik yapıdadır. Işın örnek ile etkileştikten sonra algılayıcılar tarafından algılanır ve bilgisayar ile ölçülebilecek anlamlı sinyallere dönüştürülür (Şekil 36-37) (Biyoküre, 2013).

Cihaz Parçaları

1. Kullanılan Işık Kaynakları

Infared spektrofotometresinde kullanılan ışık kaynağı infrared ışıması yayan ve elektrikle 1600-200 K kadar ısınabilen sert katı maddelerdir.

Nerst çubuğu: Uzunluğu 20mm, çapı 1-2 mm olan nadir toprak metali oksitlerinden yapıldı.

Globar çubuğu: 5 mm çapında, 500 mm uzunluğunda silisyum karbürden oluşmuş bir silindirdir.

Tungsten-Flaman Lambası: Dalga boyu 0.78-2.5 μm (yakın infrared) arasındaki bölgesinde ışıma yapan bir ışık kaynağıdır.

Civa-ark lambası: Uzak infrared (50μm den büyük) bölgesi için kullanılan bir ışık kaynağıdır.

Nikrom Teli: Bu ışık kaynağı uzun ömürlüdür.

2. Infrared Dedektörler

Piroelektrik Dedektörler: Yalıtkan Piroelektrik malzemelerin kristalinden yapıldı. En çok kullanılan trigilisin sülfattır. Dielektrik malzemeler boyunca bir elektriksel alan uygulandığında, malzemenin dielektrik sabitine bağlı olarak bir elektriksel polarlanma gözlenir. Elektriksel alan ortadan kaldırılınca bu polarlanma kaybolur. Trigilisin sülfat kullanıldığında bu elektriksel alan ortadan kalktığında bile polarlanma devam eder.

Fotoiletken Dedektörler: Kurşun sülfür, indiyum antimonürgibi yarı iletken maddelerden yapıldı. Bu maddelerin IR ışımasını absorblaması sonucunda iletken olmayan değerlik elektronları iletkenlik bandına uyarırlar ve yarıiletkenin elektriksel direncinin azalmasına neden olur.

Termal Dedektörler: Üzerine düşen ışımayı absorplaması sonucunda sıcaklık yükselmesinin ölçülmesi ilkesine dayanır.

4 BULGULAR

Piknometre kullanılarak yapılan yoğunluk ölçümlerinde doğal zeolit için 2.060 g/cm^3, aktivasyon sonucunda HCl için 1.934 g/cm^3 ve peroksit için 2.100 g/cm^3 değerleri elde edildi. Tek değerlikli iyonlar Na, NH_4 ve K ile modifiye sonrasında artan yoğunluk iki değerlikli Ca için düşdü. Bunun nedeni iki değerlikli Ca iyonu tek değerlikli iyonlara göre iyon yarıçapından dolayı daha fazla yer kapladığından daha az miktarda yer değiştirme yapdı ve dolayısıyla da Ca ile modifiye edilen örnekte yoğunluk düşdü.

Çizelge 7. Numunelerin yoğunluk ölçüm sonuçları

Numune Adı	Yoğunluk (g/cm^3)
Doğal zeolit	2.060
HCl ile aktive	1.934
H_2O_2 ile aktive	2.100
Na- zeolit	2.064
Ca- zeolit	2.033
K-zeolit	2.193
AHM- zeolit	2.223

4.1 Yüzey Alanı

Tanecik boyutu ile yüzey alanı arasında doğrusal bir ilişki vardır. Tanecik boyutu arttıkça yüzey alanı azalırken tanecik boyutu azalırken yüzey alanı artar (Çizelge 8). 200 µm üzeri boyuttaki zeolit örneklerinde BET yüzey alanı 35.46 m^2/g iken 50 µm altındaki örneklerde bu değer 38.18 m^2/g olarak bulundu. Por çapları 200 µm boyutu için 51.46 Å, 100-200 µm arası için 57.14 Å, 50-100 µm arası için 59.68 Å ve 50 µm altı için 60.64 Å olarak bulundu.

Çizelge 8. Değişik tane boyutlarındaki doğal zeolitlerin yüzey alanları, por çap ve hacimleri

Elek fraksiyonu, µm	BET, yüzey alanı m^2/g	Por capı, Å	Por Hacmi, cm^3/g
200-	35.46	51.46	0.10
100-200	36.74	57.14	0.11
50 – 100	37.95	59.68	0.14
-50	38.18	60.64	0.12

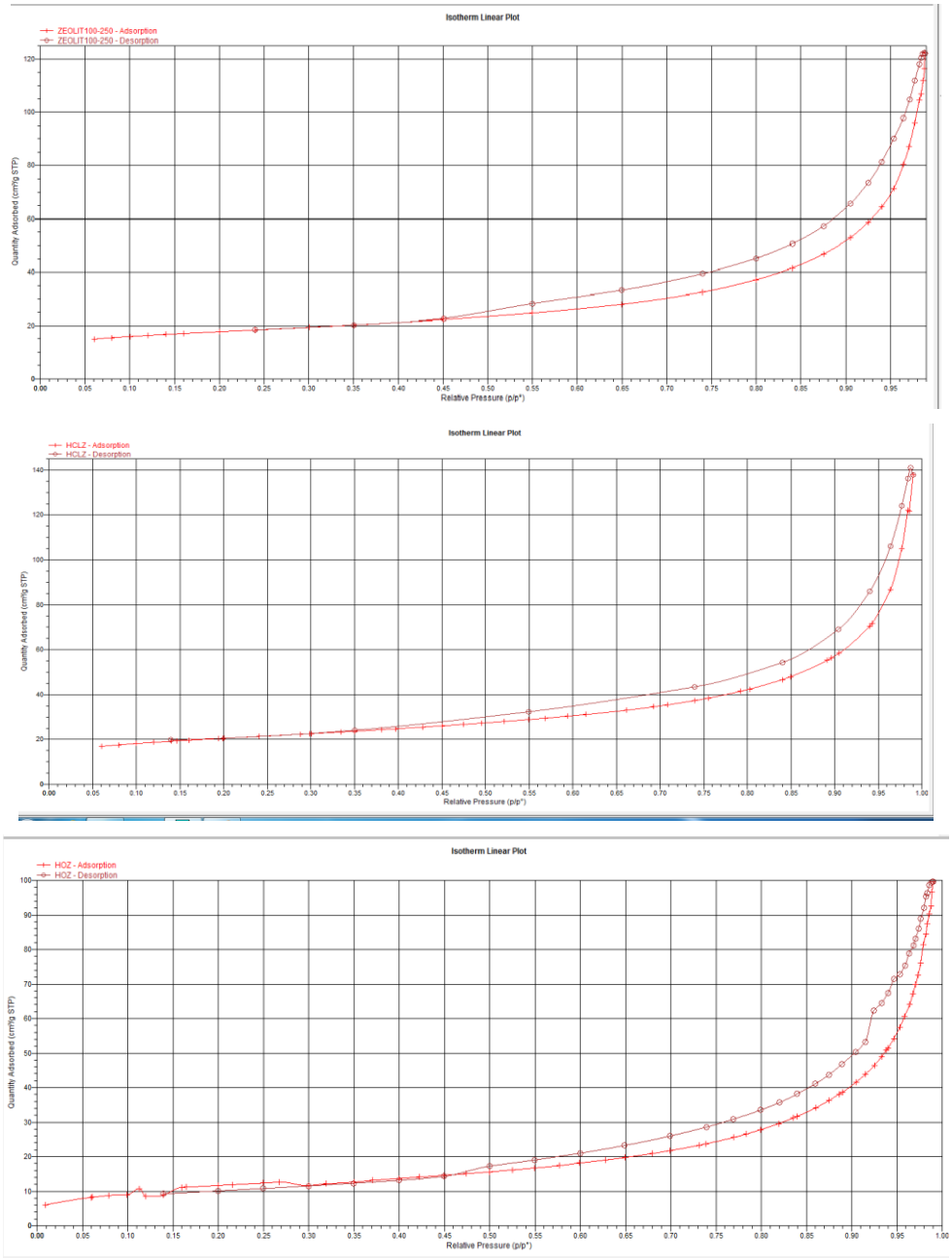
Farklı maddelerle modifiye edilmiş olan zeolit numunesinin yüzey alanları ve por çapları aşağıdaki Çizelge 9 de verildi. Çizelgeyi incelediğimizde, en yüksek yüzey alanı HCl ile muamele edilmiş doğal ve modifiye zeolit örneklerinde elde edildı. HCl ile asit aktivasyonuna tabi tutulan zeolit örneklerinde doğal zeolit ve Ca ile modifiye edilmiş zeolit için BET yüzey alanı sırasıyla 43.56 m^2/g ve

56.01 m^2/g oldu. H_2O_2 ile aktive edilmiş doğal zeolit ve Ca ile modifiye edilmiş zeolit için sırasıyla 40.34 m^2/g ve 54.57 m^2/g olarak bulundu.

Çizelge 9. Modifiye edilmiş zeolit numunelerinin BET yüzey alanları, por çapları ve por hacimleri

Madde	BET yüzey alanı (m^2/g)	Por çapı, Å	Por Hacmi, cm^3/g
HCl ile muamele edilmiş			
Doğal zeolit 100µm (0.5M)	43.56	71.34	0.15
Doğal zeolit 100µm (1.0M)	43.71	74.27	0.16
NaCl 100µm zeo (0.5M)	49.58	87.21	0.17
NaCl 100µm zeo (1.0M)	49.98	86.23	0.16
K-zeo 100µm (0.5M)	50.55	81.26	0.17
K-zeo 100µm (1.0M)	51.28	81.81	0.17
Ca-zeo 100µm (0.5M)	54.56	80.55	0.15
Ca-zeo 100µm (1.0M)	56.01	79.65	0.15
H_2O_2 (50%) ile muamele edilmiş			
Doğal zeolit 100µm	40.34	72.17	0.11
K-zeo 100µm	49.06	71.26	0.11
Ca-zeo 100µm	54.57	70.55	0.11

Şekil 38 de doğal zeolit, HCl ve H_2O_2 ile aktive edilen zeolit örneklerine ait adsorpsiyon-desorpsiyon grafikleri görülmektedir. Her üç yapıda da az da olsa mezogözenekli bir yapısal oluşumun varlığından söz edilebilir. Bu yapı oluşan histerezislerle ortaya çıkmaktadır. Buna karşın adsorpsiyonun 1 ve kısmen de 2 nolu izoterm yapısına daha yakın olduğu kabul edilebilir.



Şekil 38. Doğal zeolit, HCl ile aktive zeolit ve Peroksit ile aktive zeolite ait adsorpsiyon-desorpsiyon grafikleri

4.2 Kimyasal Analiz (XRF ve XRD Analizleri)

Zeolit numunesinin kimyasal bileşimi aşağıda verildi (Çizelge 10). Jha ve Hayashi (2009) nin çalışmasında bu değerler sırasıyla % 77.96, 14.02, 1.30, 1.15, 3.88, 1.23, ve 0.46 olarak belirlenirken, Taffarel ve Rubio (2009) ya göre % 72.26, 12.42, 5.88, 0.34, 1.06, 6.19, 0.52, ve Wingenfelder ve diğerlerine (2005) göre % 70.90, 10.49, 1.35, <0.2, 3.58, 2.82, 0.92 olarak bulundu. Zeolit numunesi içerisindeki Si/Al oranının 4,6 olması numunenin klinoptilolit olduğunun bir göstergesidir (Akdeniz, 1999).

Çizelge 10. Çeşitli Yörelere ait zeolitlerin kimyasal bileşimleri

Bileşen	% Akdere Zeoliti (Bu çalışmada)	Gördes Zeoliti (Ünaldı ve Yıldırım, 2009)	Amasya Zeoliti (Sarıoğlu, 2005)	Çankırı- Çorum Zeoliti (Çoruh ve diğerleri, 2010)	Bigadiç Zeoliti (Ünaldı, 1995)
Si/Al	5.21	5.73	5.44	5.32	5.85
SiO_2	73.90	71.98	70.27	64.28	71.81
Al_2O_3	14.17	12.56	12.90	12.07	12.26
Fe_2O_3	1.45	0.45	1.38	0.84	0.80
Na_2O	< 0.02	0.92	3.21	5.62	0.50
K_2O	2.94	4.28	1.49	0.83	1.70
CaO	2.99	1.99	2.05	2.47	3.41
MgO	2.47	0.42	1.71	2.07	1.37

En yüksek SiO_2, Al_2O_3, ve Fe_2O_3 yüzdeleri Akdere zeolitinde görülürken, en yüksek Na_2O yüzdesi 3.21% ile Amasya zeolitinde, K_2O yüzdesi en yüksek 4.28% ile Gördes zeolitinde, CaO yüzdesi en yüksek 3.41% ile Bigadiç zeolitinde, ve MgO yüzdesi ise 2.47% ile yine Akdere zeolitinde tespit edildi. En düşük Si/Al oranı bu çalışmada kullanılan Akdere zeolitinde çıkdı. Yüksek Al oranı daha yüksek katyon değişimi kapasitesi varlığını gösterir.

Modifiye edilmiş numunelere bakıldığında kullanılan metal iyonlarının yer değiştirmeyle yapıya katıldığı görülmektedir (Çizelge 11). Hidrojen peroksit ile aktive edilen zeolit örneğinde Si ve Al haricindeki diğer değişebilir iyonların miktarlarında azalma olduğu görülmektedir. Doğal zeolit için bu miktar (Si+Al) 88.07% iken peroksit uygulamasından sonra 90.99% oldu.

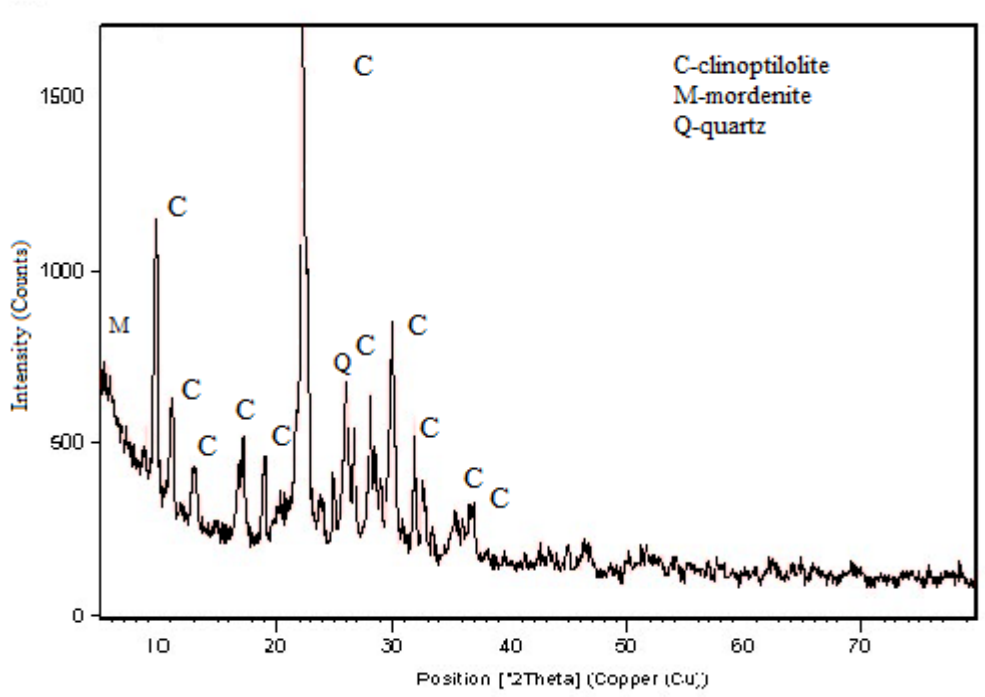
Çizelge 11. Doğal ve modifiye zeolit örneklerinin fizikokimyasal özellikleri

Kimyasal Bileşim	Doğal zeolit, %	H_2O_2 ile muamele edilmiş zeolit, %	K- ile modifiye edilmiş zeolit, %	Ca-ile modifiye edilmiş zeolite, %
SiO_2	73.90	74.87	71.46	70.69
Al_2O_3	14.17	16.12	13.28	12.88
Fe_2O_3	1.451	1.116	1.003	1.113
CaO	2.987	2.637	2.514	5.041
MgO	2.465	2.263	2.221	2.201
K_2O	2.939	2.667	6.817	2.438
Na_2O	<0.020	<0.043	0.047	<0.030
KDK	106meq/100g	-	-	-
Partikül boyutu	<100 μm	-	-	-
Molekül kanal boyutu	7.9 Å x 3.5 Å	-	-	-
S_{BET}	37.95m^2/g	40.34 m^2/g	49.06 m^2/g	54.57 m^2/g
Por hacmi	0.11cm^3/g	0.11cm^3/g	0.11cm^3/g	0.11cm^3/g
pH	7.9	7.6	8.7	7.8

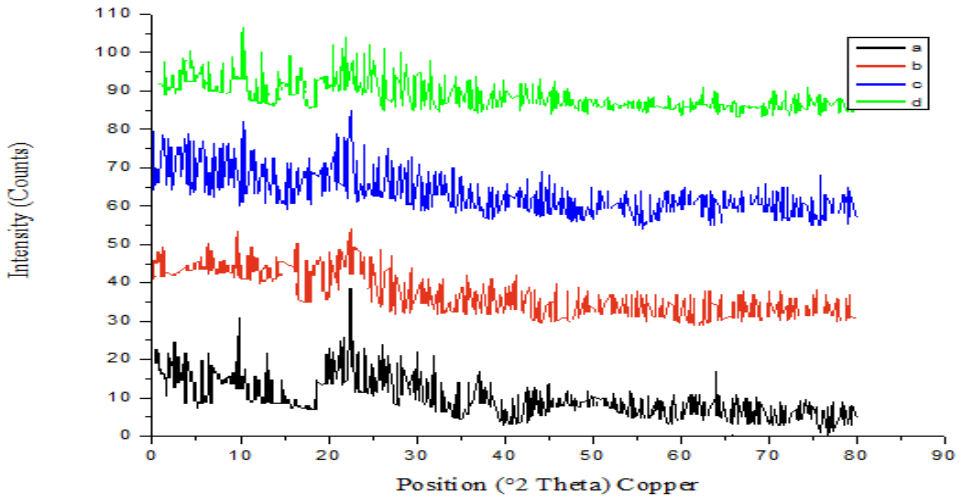
K ve Ca ile modifiye edilen zeolit örnekleri göz önüne alındığında (Si+Al) oranı sırasıyla 84.74% ve 83.57% değerlerine düşdü. Doğal zeolitte 2.939% olan K miktarı K ile modifiye edilen örnek için 6.817% değerine yükseldı. Doğal zeolitte 2.987% oranında bulunan Ca miktarı Ca ile modifiye edilen örnekte 5.041% değerine ulaşdı.

Ca- klinoptilolit şeklinde isimlendirilen numune, doğal klinoptilolitin Ca^{+2} ile iyon değiştirmiş formudur. Ca^{+2} iyonu en fazla Çizelge 10 da görüldüğü gibi, Si^{+4} ve daha sonra sırası ile Al^{+3}, K^{+}, Fe^{+3}, ve Mg^{+2} iyonları ile iyon değişimine girdı. Ca- zeolit için verilen iyon değişim yüzdeleri sıralaması incelenirse, en fazla kendi ile aynı iyon yarıçapına sahip olan ve değerliği diğer iyonlara göre daha yüksek olan Si^{+4} iyonu ile iyon değişim işlemi yaptığı görülür. Ayrıca iyon değişim yüzdelerinin değerliğin artmasıyla arttığı ortaya kondu. Buna karşın, değerliği düşük olsa da iyon yarıçapı büyük olan K^{+} iyonunun, kendi iyonlaşma potansiyelinin daha yüksek olmasından dolayı daha az Ca^{+2} ile iyon değişim işlemine girdiği görülmektedir. Sonuç olarak, Ca- zeolit numunesinde ağırlıklı olarak Ca^{+2} - Si^{+4} , Ca^{+2} - Al^{+3} ve Ca^{+2} - K^{+} ile iyon değişimi söz konusudur.

Zeolitin yapısı XRD tekniği kullanılarak ortaya kondu. Oda sıcaklığındaki Akdere zeolitinin XRD grafiği Şekil 39 de verildi. Sonuçlardaki pikler keskin ve mükemmel bir kristallenmeyi işaret etmekte bu ise klinoptilolitin neredeyse saf olduğunu göstermektedir. Tüm pikler a=7.41Å, b=17.89Å, c=15.85 Å ve β=91°29′ olan $(Na,K)_6$ $(Al_6Si_{30}O_{72})$ $20H_2O$ yapısındaki temel hücreli monoklinik bir sistem içerisinde indekslendı (Sakızcı ve Yörükoğulları, 2007). X-ışını kırınımı diyagramlarında, sırasıyla 2θ = 9.87˚, 22.4˚ ve 30˚'de klinoptilolite ait olan karakteristik pikler görüldü. Yetgin (2006) çalışmasında klinoptilolitin bu pikleri 9.77˚, 22.31˚ ve 29.96˚ değerlerinde verdiğini gösterdı. Jha ve Hayashi (2009), Macedo-Mirvea ve Olguin (2007) ile Torres-Perez ve diğerlerinin (2007) çalışmalarındaki klinoptilolit numuneleri için benzer XRD grafikleri elde edildi.



Şekil 39. Akdere zeolitinin XRD grafiği



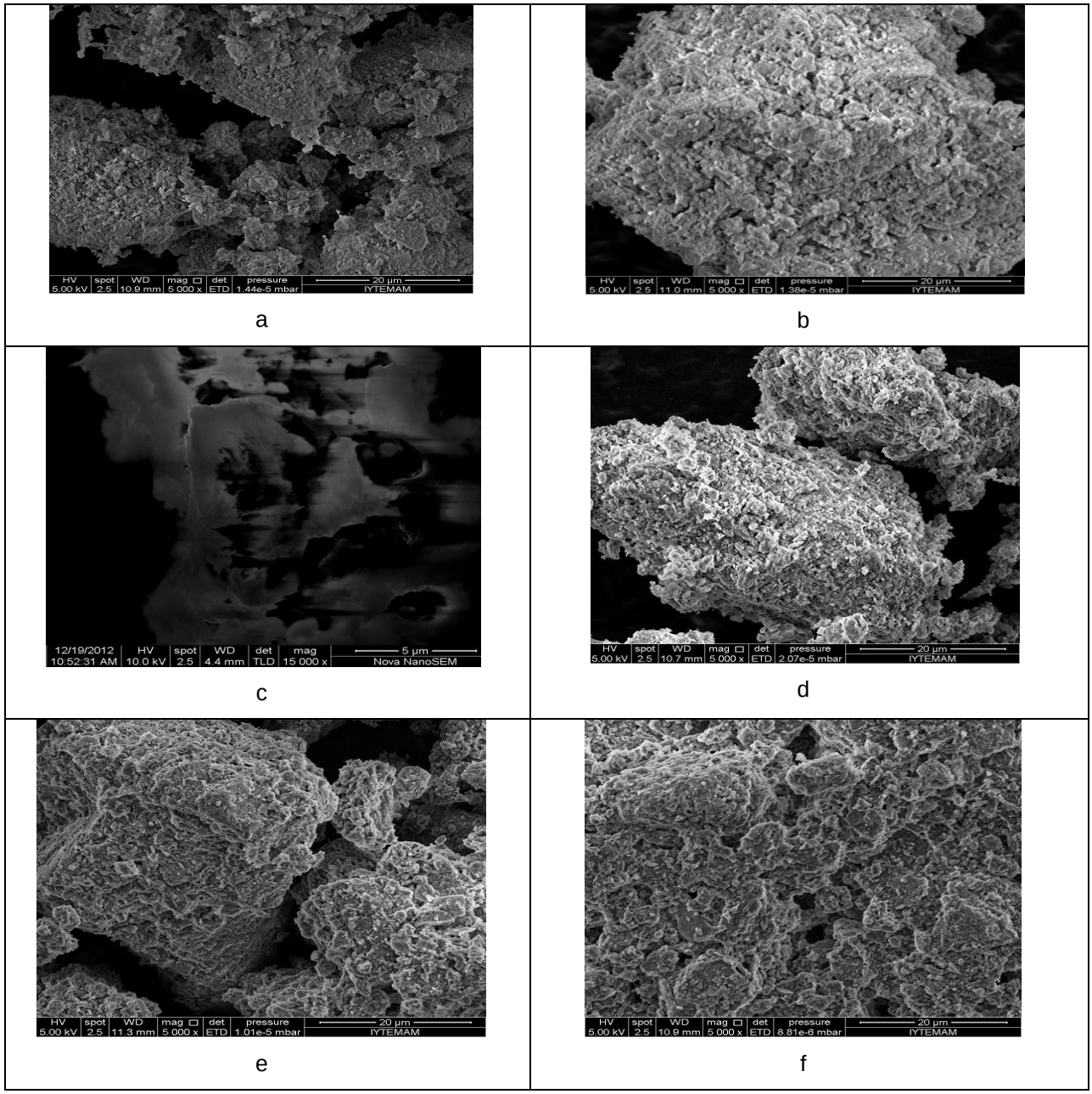
Şekil 40. Zeolitin XRD grafiği; a)doğal zeolit, b) H_2O_2 ile aktive edilmiş zeolit, c) K ile modifiye edilmiş zeolit, d) Ca ile modifiye edilmiş zeolit

Doğal formdaki zeolit ile aktive ve modifiye zeolitler karşılaştırıldığında benzer piklerin XRD grafiğinde yer aldığı fakat şiddetlerinin değiştiği görülür (Şekil 40). Bunun nedeni yapıda zaten bulunan K ve Ca ile modifikasyonun yapılmış olmasıdır.

4.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Zeolit örneklerine ait SEM resimleri çekilerek zeolit yapısı ve bu yapının aktivasyon ve modifikasyonla değişiminin nasıl olduğu tespit edildı. Şekil 41a da görülen SEM görüntüsünde zeolit yapısındaki boşluklar görülmektedir.

Şekil 41b deki görüntü peroksitin yapıda oluşturduğu bozunmayı gösterirken 41c de asit ile aktivasyon sonucu oluşan boşluklar yapıda görülmektedir. Asit ve peroksitin zeolitin yapısında küçük kırılar ve gözeneklenmeye neden olduğu net olarak görülmektedir (Wang ve diğerleri, 2012). Şekil 41d ve 41e, metal iyonlarıyla modifiye edilen yapıdaki boşlukların dolduğunu göstermektedir. Şekil 41f ‘de ise, adsorpsiyon sonrası zeolit örneğinin üzerine tutunan metilen mavisi iyonlarının yapıdaki boşlukları da belirgin bir şekilde kapattığı anlaşılmaktadır.



Şekil 41. Zeolit örneklerinin SEM görüntüleri (a)Doğal zeolit, (b) H_2O_2 ile aktive edilmiş zeolit, (c) HCl ile aktive edilmiş zeolit, (d) K- ile modifiye edilmiş zeolit, (e) Ca- ile modifiye edilmiş zeolit, (f) Üzerine MB adsorplanmış Ca- ile modifiye edilmiş zeolit

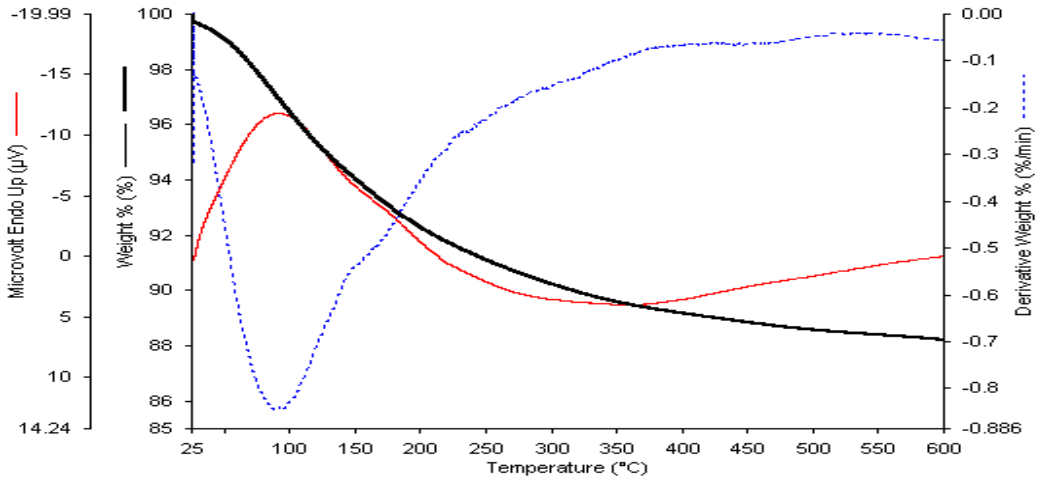
4.4 Termal Analiz

Termal analizler 25-600°C aralığında 10mg'lık bir örneğe tatbik edildi. Termogravimetri (TG) ve Diferansiyel termal analiz (DTA) eğrileri Şekil 42 ve Şekil 43'de verildi.

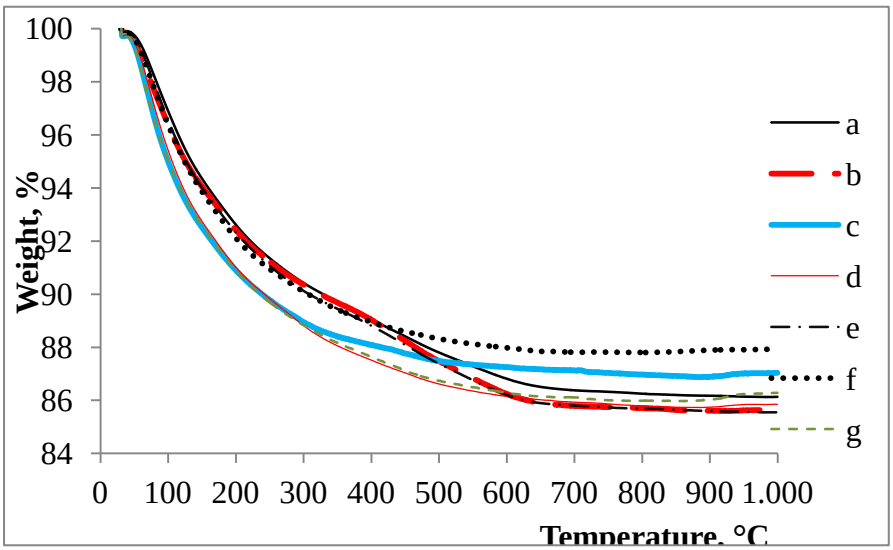
TG grafiğinde zeolit yapısındaki ağırlık kayıplarının hangi miktarda olduğunu anlamak mümkündür. Bu çalışmadaki ağırlık kayıpları 11,83% yi bulduğu görülmektedir. Akdeniz ve Ülkü (2007) su içeriğini klinoptilolit numuneleri için %13.5 olarak bulmuşlardır. Kaba nem diye adlandırılan su 85°C de uzaklaşırken bünye suyu 285°C ye varılana kadar yapıdan ayrılır (Yetgin, 2006). Grafiklerden görüleceği üzere 101°C de kaba nem uzaklaşması tamamlanırken 222,5°C ye kadar

bünye suyun yapıdan uzaklaşmasına ait pik gözlemlenmektedir. Bu sonuçlar, Polatoğlu'nun (2005) değerlerine yakın değerlerdir.

DTA grafiğindeki endotermik pik, 200°C ye kadar olan fiziksel adsorplanmış suyun uzaklaştığını göstermektedir. Mavi kesik çizgi ile gösterilen DTG grafiğinde görülen pik, yapıda bir endotermik hareketin olduğuna işaret etmektedir.



Şekil 42. Akdere zeolitinin TG,DTA ve DTG grafiği



Şekil 43. Zeolit örneklerinin Termal analizi: a) Üzerine MB adsorplanmış doğal zeolit, b) Üzerine MB adsorplanmış H_2O_2 ile aktive edilmiş zeolit, c) K-ile modifiye edilmiş zeolit, d) Ca- ile modifiye edilmiş zeolit, e) Üzerine MB adsorplanmış Ca- ile modifiye edilmiş zeolit, f) Doğal zeolit, g) H_2O_2 ile aktive edilmiş zeolit

Aktive ve modifiye edilen örnekler incelendiğinde doğal zeolite göre termal açıdan daha fazla kütle kaybına uğradıkları görülmektedir (Şekil 43-44) (Wang ve diğerleri, 2012). Asit ve peroksit aktivasyonuna maruz bırakılan zeolit yapısındaki suyun bünyeden uzaklaştığı görülmektedir. Doğal

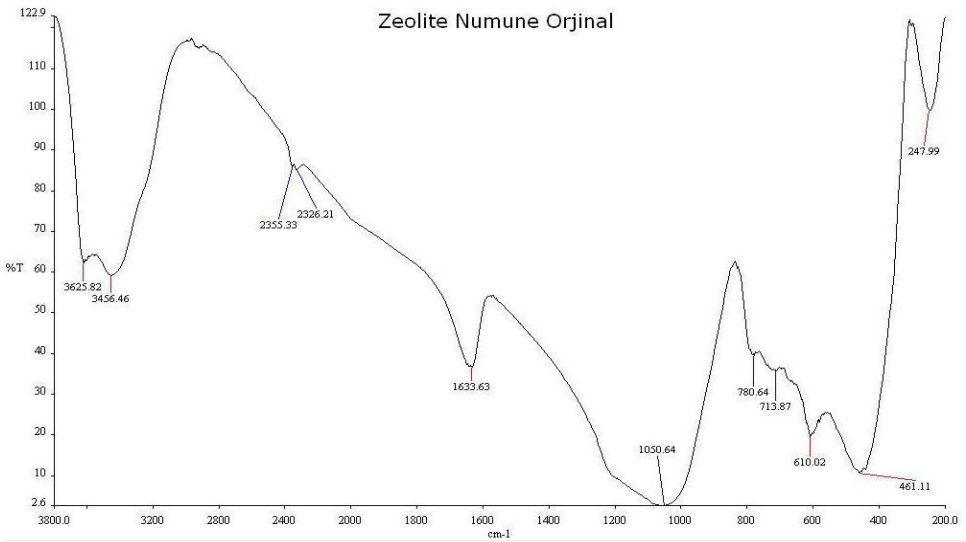
zeolit 12.084% lük bir kütle kaybına uğrarken, peroksit ile aktive edilen zeolit örneği için bu değer 13.734% oldu. Daha sonrasında metal iyonu modifiyesi ile Ca için 14.149% ve K için 12.974% seviyelerine ulaşdı.

Çizelge 12. Doğal ve modifiye zeolit örneklerine ait termal analiz sonuçları

Örnek	Kütle kaybı (%)
Doğal Zeolit	**12,084**
H_2O_2 ile aktive edilen zeolit örneği	**13,734**
K ile modifiye edilen Zeolit örneği	**12,974**
Ca ile modifiye edilen Zeolit örneği	**14,149**

4.5 FT-IR Analizi

Örneklerin yapısal ve morfolojik özellikleri Fourier transform- infrared (FT-IR) ve spektroskopisi analiz tekniği ile belirlendı. FT-IR spektrumları cihazı ile 3800 ve 200 cm^{-1} dalga boyu bölgesinde olacak şekilde değerlendirildı. Örnekler KBr pelleti ile 1:100 oranı olacak şekilde karıştırıldı.



Şekil 44. Akdere Klinoptilolitine ait FT-IR grafiği

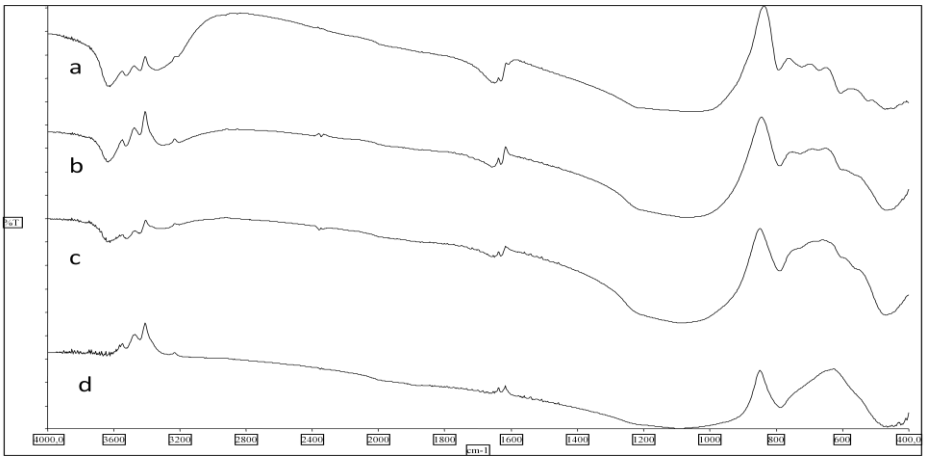
Zeolitlerin çatı titreşimleri, uzak IR ve orta IR bölgelerinde tipik pikler verir. 1200-300cm^{-1} bölgesi zeolitler için yapısal parmak izi bölgesi olarak adlandırılabilir (Çizelge 13) (Mozagawa, 2000). 3630cm^{-1}, 1630cm^{-1}, 1200cm^{-1}, 1055cm^{-1}, 673cm^{-1} ve 607cm^{-1} klinoptilolit için karakteristik piklerdir (Ünaldı ve diğerleri, 2009). İç dörtyüzlüler 1250-920cm^{-1} bölgesinde asimetrik gerilme yapması gerektirdiği gibi numune için de 1050cm^{-1} de bir pik verdı. Aynı şekilde, 720-650cm^{-1} bölgesinde

simetrik gerilme vermesi beklenen numune 713cm^{-1} de bir pik verdi. 500-420cm^{-1} bölgesinde görülmesi gereken Al-O titreşim piki 460cm^{-1} de görüldü. Doğal zeolitler için absorpsiyonlar 1250-660cm^{-1} bölgesinde görülürken 1640cm^{-1} adsorplanmış sudan kaynaklanan karakteristik bir deformasyon piki gözlemlenir (İzci, 2001). Ünaldı ve diğerleri (2009) bu gerilme ve titreşimleri 469,521, 607, 637, 746, 795, 1502, 1638, 3463 ve 3629 cm^{-1} deki piklerde bulmuşlardır.

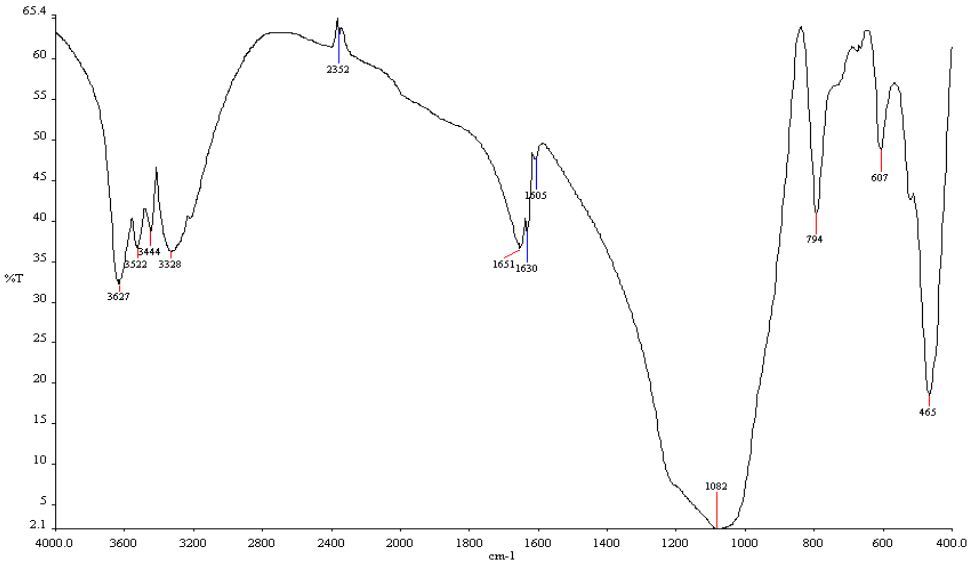
Çizelge 13. Doğal Klinoptilolitin titreşim bantları

Bant pozisyonu (cm$^{-1)}$	Salınım türü
3700	İç yüzey-OH gerilme salınımı
3620	İç-OH gerilme salınımı
1112, 1038, 1010	Si-O bükülme salınımı
938, 918	Al-OH bükülme salınımı
792, 754	Si-O-Al bileşik salınımı
692	Si-O gerilme salınımı
540	Si-O-Al bileşik salınımı
471, 433	Si-O salınımı

Zeolitlerin su absorpladığı bantları Faghihian ve Kabiri-Tadi (2010) 3449cm^{-1} ve 1636cm^{-1} de görürken bu çalışmada 3456cm^{-1} ve 1633.63cm^{-1} olarak belirlendi (Şekil 44-47). Yapıda bulunan su, zeolit yapısındaki kafesler ve kanallardaki Na ve Ca ile bağlantılıdır. Klinoptilolit yapısında K ve Na olduğu için K- ve Na- klinoptilolit numunelerinin verdiği piklerin, doğal klinoptilolit ile aynı olduğu görüldü. Alkali metal değiştirmiş olan zeolitlerin IR pikleri, katyon kütlesinin artması ile Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ vb sırasında daha düşük frekanslara kayar. İki değerlikli katyonlar,(Cu, Sn, Ba, Zn ve Ca) 462 cm"^{1}'de pik verirler. Tek değerlikli ve bazı çift değerlikli katyonlar ise (Ag, Ca, Na, Li, Ni ve Sr) 456.5 cm"^{1} ve Bi, K ve Mn ise 451.5 cm"^{1} de pik verirler.

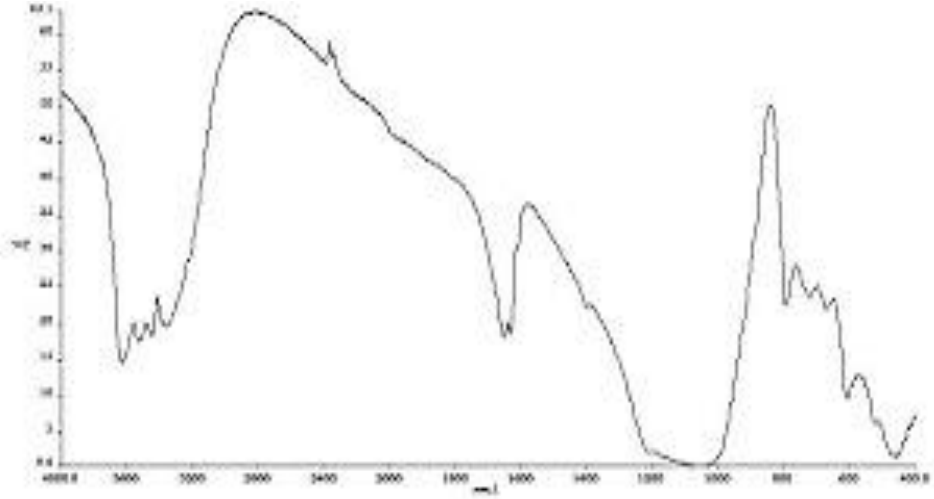


Şekil 45. Farklı sıcaklıklarda 2 saat bekletilen doğal zeolit numunelerinin IR grafikleri; a)400°C, b)600°C, c)800°C, d)950°C



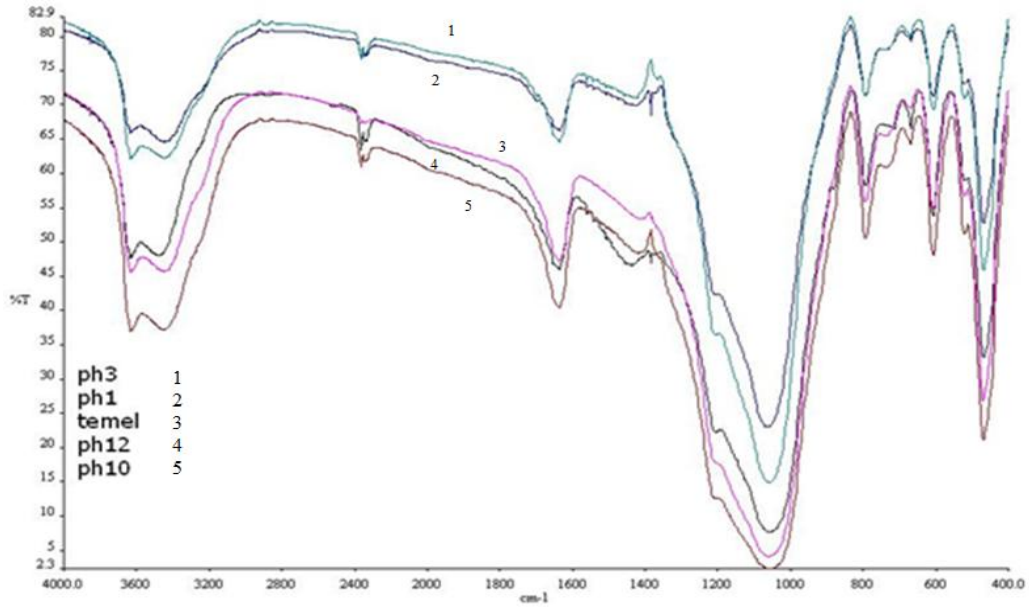
Şekil 46. HCl ile aktive edilen doğal zeolit örneğinin IR grafiği

HCl ve H_2O_2 ile aktive edilen zeolit örneklerinin IR pikleri birbirine benzemekte ve zeolit için karakteristik olan pikleri vermektedirler. Asit ve peroksit aktivasyonuna uğrayan zeolit numunelerinin 609cm^{-1} de görülen karakteristik piki daha düşük bölgeye kaydı (Wang ve diğerleri, 2012).



Şekil 47. H_2O_2 ile aktive edilen doğal zeolitin IR grafiği

780-800 cm^{-1} arasında görülen pik doğal zeolite göre HCl için daha derin olmasına karşın H_2O_2 için daha kısa kaldı. 3250 cm^{-1} piki doğal zeolite göre hidroklorik asit ve peroksit ile aktive edilen örnekler için daha derin ve belirgindir.



Şekil 48. Doğal zeolitin değişen pH lardaki IR grafikleri

Farklı pH değerlerinde doğal zeolitin IR grafiklerine bakıldığında belirgin bir değişim görülmemektedir (Şekil 48). Yapıdaki değişken Na, K, Ca, Al gibi iyonların değişimleri 200-50 cm^{-1} bandında meydana geldiğinden IR pikinde bu değişimler görülmez.

4.6 Zeta Potansiyeli Analizleri

Zeta potansiyeli ölçümleri Zetameter 3.0 cihazı kullanılarak yapıldı. Cihazın çalışma prensibinde ortama konulan süspansiyon üzerine uygulanan voltaj ve voltaj değişimlerine bağlı olarak tane hızındaki değişimler dikkate alınmakta, taneciklerin elektroforetik mobiliteleri hesaplanarak ve Smoluchowski denklemi yardımıyla zeta potansiyeline dönüştürülmektedir (Özmetin, 2009). Kil mineralleri kırılıp öğütüldükten sonra su ile süspansiyon haline getirildiğinde su içerisinde başka iyonlar bulunmasa bile, kilin yapısında bulunan Al^{3+}, Fe^{2+} veya Mg^{2+} gibi bazı iyonların suya geçmesiyle ve suyu oluşturan H^+ ve OH^- iyonlarından dolayı kil yüzeyi negatif veya pozitif bir elektrik yükü kazandırır (Demirbaş, 2006). Yüzeydeki zeta potansiyeli değişimlerine baktığınız zaman tanecik boyutu artarken zeta potansiyelinin eksi yükünün de arttığı görülmektedir. Bunun nedeni yüzey alanı artışıyla doğal zeolitteki Si/Al oranına bağlı olarak paylaşılmayan yüklerin fazlalaşması belirtilmektedir (Erdoğan ve diğerleri, 2008).

Çizelge 14. Farklı tanecik boyutlarındaki zeolit numunelerinin Zeta potansiyeli değerleri

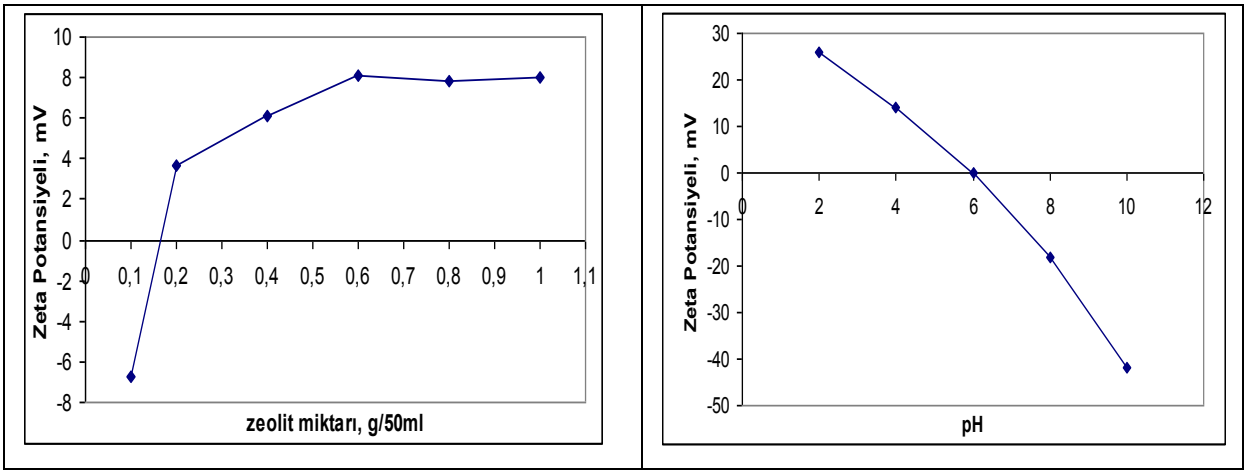
Tanecik Boyutu,µm	Zeta Pot., mV
200 –	-59
100 - 200	-55
50 - 100	-40
-50	-27

Aktive ve ardından da modifiye edilen zeolit örneklerinin zeta potansiyel değerleri göz önüne alındığında doğal zeolit için -40mV olan değer, HCl ve peroksit ilavesiyle sırasıyla -26 ve -34mV değerlerine yükseldı. K iyonu ile modifiye edilen zeolit örneği için -56mV ve Ca iyonu ile modifiye edilen zeolit örneği için -63mV değerine ulaşdı.

Çizelge 15. Modifiye zeolit örnekleri için Zeta potansiyeli ölçümleri

Zeolit türü	Zeta pot.
HCl ile aktive edilen	-26
H_2O_2 ile aktive edilen	-34
K-zeo ile modifiye edilen	-56
Ca-zeo ile modifiye edilen	-63

Zeta potansiyelinin madde miktarına bağlı değişimi için 0,1g dan başlayarak 1,0g a kadar çeşitli miktarlarda alınan numunenin 50ml lik çözeltilerine bakıldı. Şekil 51' de görüldüğü gibi 0,6g/50ml oranı üzerinde sabit bir zeta potansiyeli oluşmaktadır. Burada 0,6g dan daha yüksek oranda madde kullanılması yüzey yükü belirlenmesinde herhangi bir değişiklik oluşturmaz.



Şekil 49. Zeta potansiyelinin; a) zeolit miktarına göre değişimi, b) pH ile değişimi

Zeta potansiyelinin sıfır olduğu pH, kolloidal taneciğin izoelektrik noktası olarak adlandırılır ve bu noktanın elektrolit konsantrasyonundan bağımsız olması, sistemdeki elektrolitin bir indifferent elektrolit olduğunu gösterir (Demirbaş, 2006). Zeolit numunesinin Zeta potansiyelinin pH ile değişimine bakıldığında yüzeyin sıfır yük noktası (zero point of charge) değerinin pH değeri 6 ya ulaştığında yakalandığı görülmektedir (Şekil 49). Yüzeyin yükü pH 6 dan küçük olduğu zaman artı yüklenirken pH değeri 6 dan yüksek olduğunda yüzey eksi yükle kaplanmaktadır. H iyonları sıfır yük noktasının altında yüzeye tutunurken, sıfır yük noktasının üzerinde ise çözeltiye geçmektedirler.

4.7 Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon kesikli (batch) deney düzeneğinde gerçekleştirildi. Kinetik deneyleri için başlangıç şartları belirlenirken, 50ml lik başlangıç derişimi bilinen bir boyar madde çözeltisinin 0,05g zeolit ile oda sıcaklığında (20°C) 150rpm karıştırma hızı esas alınmış ve denemeler polietilen tüplerde yapıldı. Farklı zaman aralıklarında yapılan denemelerden elde edilen çözeltiler, 4500rpm de 15 dk süreyle santrifüj edilerek süzüntüden belirli miktarlarda örneğin alınması sağlandı. Alınan süzüntü, UV-Vis spektrofotometresi cihazında ölçülen absorbansta (λ_{max}=664,4nm) analiz edildı. Adsorpsiyon izotermleri 50 mgL^{-1} den 600 mgL^{-1} kadar olan metilen mavisi çözeltileri için değerlendirildi.

Denge durumundaki çözeltide adsorplanma miktarı (q_e, mg g^{-1}) aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı:

$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{W}$$

Burada C_0 ve C_e (mgL^{-1}), sırasıyla boyar maddenin başlangıçtaki ve denge durumundaki konsantrasyonlarını gösterirken, V çözeltinin hacmini (L) ve W adsorbanın kütlesini (g) ifade etmektedir.

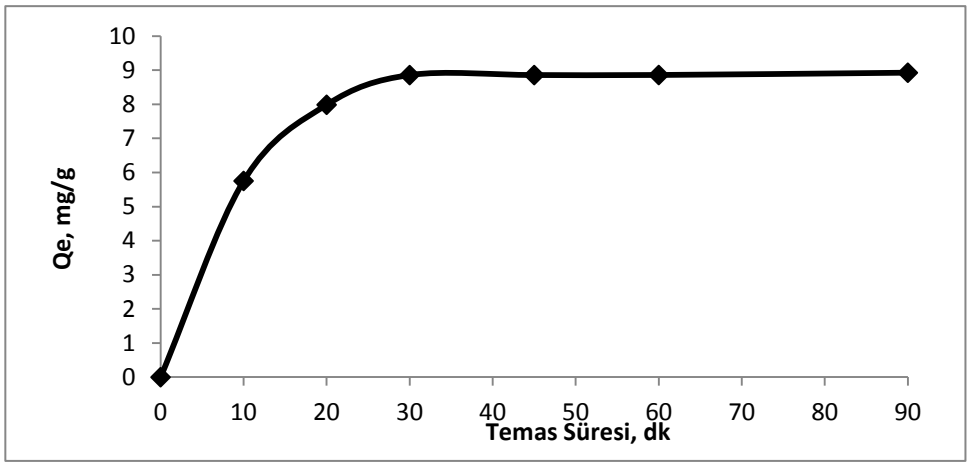
4.7.1 Metilen Mavisi Adsorpsiyonu

4.7.1.1 Adsorpsiyon Süresinin Adsorpsiyon Hızına Etkisi

Adsorpsiyon hızı, farklı boyar madde başlangıç konsantrasyonlarında, farklı sıcaklıklarda ve reaksiyon zamanının bir fonksiyonu olarak değişik pH larda adsorplanan boyar madde miktarları kullanılarak hesaplandı.

Adsorpsiyon sürecinde dengeye ulaşılan zaman, diğer değişkenlerin sabit tutulup karıştırma süresinin değişiminin adsorpsiyona etkisinin incelenmesiyle bulundu. Stok çözeltisinden alınarak hazırlanan 50ml hacimde ve 100 mgL^{-1} başlangıç konsantrasyonundaki metilen mavisi çözeltisi, pH= 7 de 0,5g zeolit ile 150rpm de karıştırıldı.

Şekil 51 de görülen sonuçlara göre reaksiyon dengeye 30 dakika sonunda gelmektedir. Bu sonuçlara dayanarak kinetik adsorpsiyon denemeleri için denge zamanı 30 dakika olarak belirlendı. Burada q_e, adsorplanan metilen mavisi miktarının adsorbanın gram olarak miktarına oranı olarak belirtilmektedir. Metilen mavisinin çözeltiden zeolit tarafından adsroplanması sürenin artmasıyla artmakta ve 30 dakika sonunda dengeye gelmektedir. 30-240 dk arasında adsorpsiyonda önemli bir değişim görülmemektedir. Çözelti derişimi 100 mgL^{-1} ve pH değeri 7 olduğu zaman adsorplanan metilen mavisi miktarı 8,001 mg/g dan 9,040 mg/g değerine yükseldi.

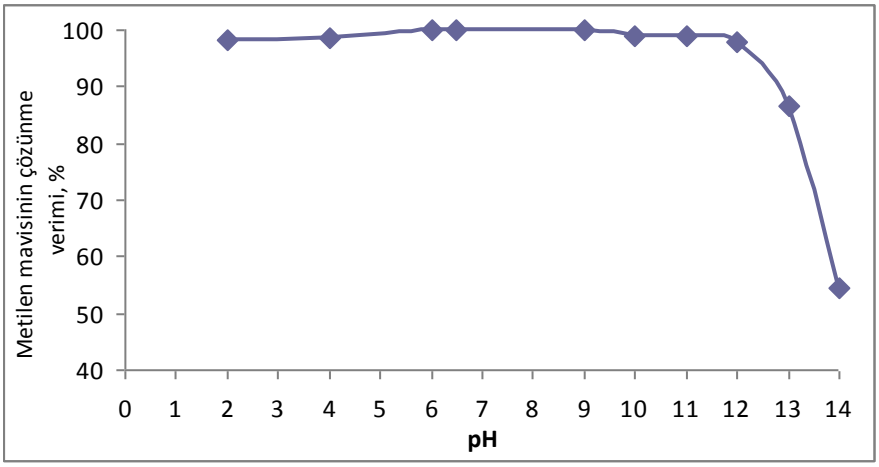


Şekil 50. Metilen mavisini uzaklaştırmaya sürenin etkisi

(Başlangıç koşulları: 100 mgL^{-1} lik konsantrasyona sahip çözelti çeşitli pH değerlerinde, 20°C ve 0,5g zeolit ile 150rpm hızla karıştırıldı)

4.7.1.2 pH'ın Metilen Mavisinin Çözünme Verimine Etkisi

Metilen mavisi çözeltisine adsorban eklenmeden yapılan denemelerde, herhangi bir pH değerinde metilen mavisinin nasıl davrandığı ortya kondu. pH 1-12 arasında çözünme veriminde önemli bir değişiklik olmazken, metilen mavisinin çözünme veriminde pH 13-14 arasında keskin bir azalma görülmektedir. Bu keskin azalma, pH 12 den yüksek değerlerde metilen mavisinin çökmesine atfedilebilir (Şekil 52).



Şekil 51. Adsorban eklenmeden metilen mavisinin çözeltideki konsantrasyonunun pH ile değişimini gösteren grafik

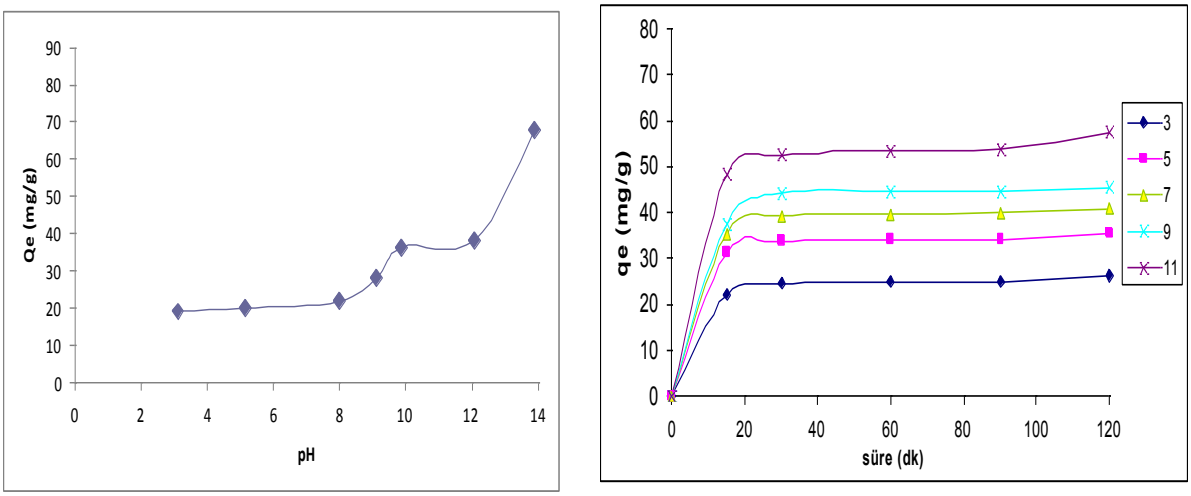
(C_0= 100mgL^{-1}, 0,05g zeolit, 150rpm, 20°C)

4.7.1.3 pH'ın Metilen Mavisi Adsorpsiyonu ve Çözünme Verimine Etkisi

Partiküllerin boyar madde üzerine adsorpsiyonunu etkileyen bir diğer faktörde pH dır. Genellikle pH arttıkça adsorpsiyonun da artacağı beklenmektedir. Zeolitin yüzeyinin, 6 nın üzerindeki

pH larda negatif yüklenmesi katyonik bir yapıya sahip olan metilen mavisinin adsorpsiyonu için bir avantaj oluşturmaktadır. Bu yüzden, zeolitin yüzey yükünü de dikkate alarak; pH ın 6-11 aralığında çalışılması daha uygun olacaktır. Şekil 53 de görüldüğü gibi pH 1-8 aralığında, adsorpsiyonla tutulan metilen mavisi miktarında bir değişim olmamaktadır. pH 9-12 aralığındaki artış, pH ın 13-14 arasındaki değerlerde aldığı artışa nazaran daha düşük oldu. Bu nedenle de, bu çalışmada pH 7 alınarak denemeler yapılmasına karar verilmiş ve pH ın önemli bir katkı sağlamadığı kabul edildi. pH 7 de tutunan madde miktarı 35,228 mg/g dan 40,822 mg/g da yükseldı. pH 3 'den 12'ye arttığında tutunan madde miktarı 19,044 mg/g dan 38,224 mg/g yükseldı. Elektrostatik çekim kuvvetinden dolayı artan pH ile zeolit yüzeyine tutunan metilen mavisi miktarı artmaktadır.

Zeolit yüzey yükü alkali ortamda negatif ve metilen de pozitif yüklü olduğu için adsorpsiyonun yüksek pH larda artması beklenen bir sonuçtur.



a b

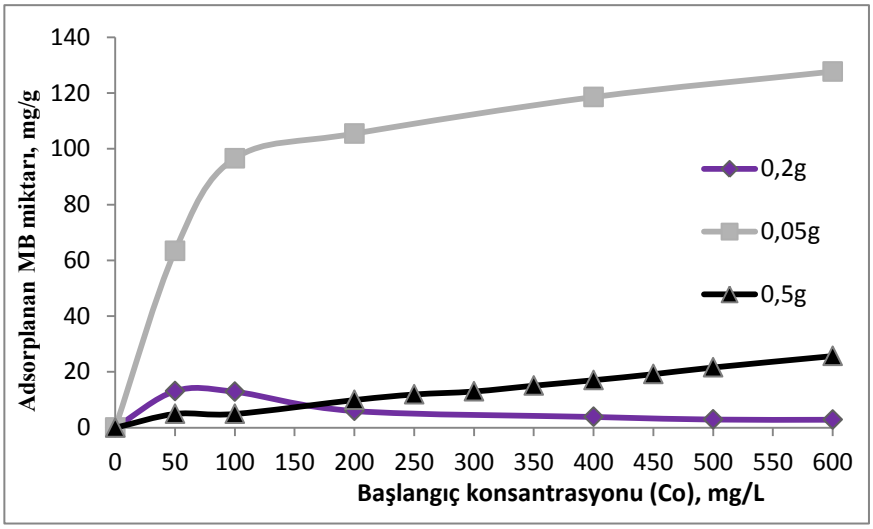
Şekil 52. Metilen mavisi adsorpsiyonuna pH ın etkisi a) Adsorplanan madde miktarına göre değişim, b) pH değişiminin zamana göre değişiminin adsorplanan madde miktarına göre değişimi

(C_0= 100mgL^{-1}, 0,05g zeolit, 50ml, 150rpm, 20°C)

4.7.1.4 Adsorbanın Başlangıç Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi

Metilen mavisinin adsorpsiyon işlemine tabi tutulmadan önceki konsantrasyonu değiştirilerek yapılan denemelerde başlangıç konsantrasyonun belirli bir değere ulaştıktan sonra artan miktarlarında adsorpsiyonun sabit kaldığı görüldü (Şekil 54). 50-600 mgL^{-1} aralığındaki başlangıç konsantrasyonları ile yapılan adsorpsiyon denemelerinde 100 mgL^{-1} lik konsantrasyonun üzerindeki konsantrasyon değerlerinde adsorpsiyonun fazla bir değişim göstermediği görüldü. Bu değişimleri görmek için 0,05 g, 0,2g ve 0,5 g zeolit miktarları esas alınmış ve bu değerler içerisinde en belirgin değişim sonucunun 0,05g zeolit için elde edildiği gözlendı. Şekil 54'de görüldüğü üzere başlangıç konsantrasyonu 100

mgL^{-1} değerinin üzerine çıkarıldığında metilen mavisinin tutulma oranında bir düşüş görülmektedir. 0,05g zeolit miktarı başlangıç konsantrasyonu 50 mgL^{-1} değerinden 100 mgL^{-1} değerine doğru arttıkça metilen mavisi için tutulma miktarı 63,377 mg/g dan 96,572 mg/g a doğru artmaktadır.

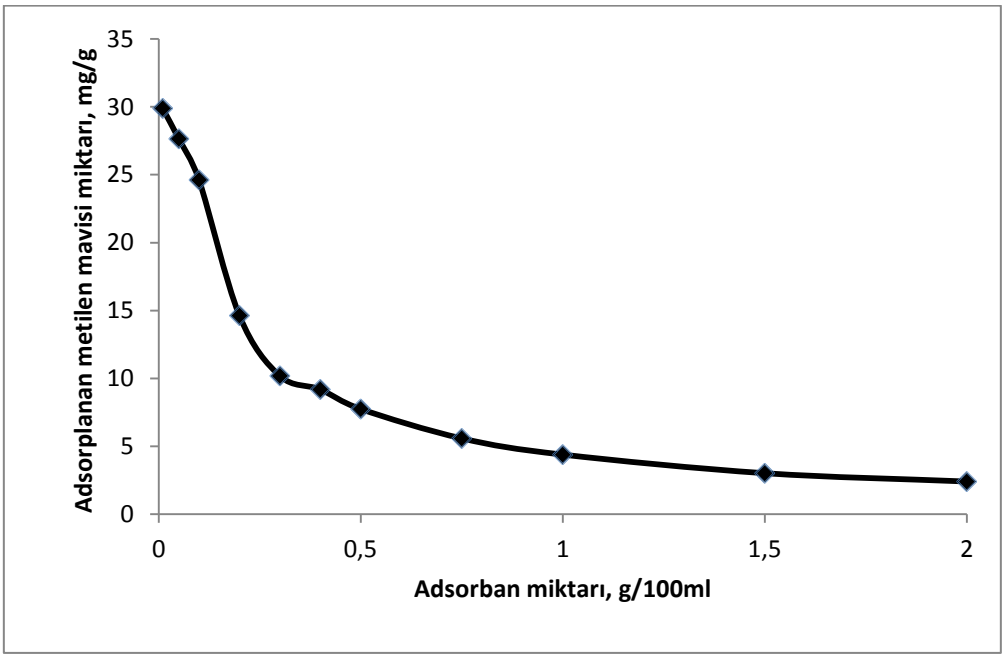


Şekil 53. Başlangıç konsantrasyonunun metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi

(pH=7, farklı zeolit miktarları için, 150rpm, 20°C)

4.7.1.5 Adsorban Miktarındaki Değişimin Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna Etkisi

Adsorpsiyonda kullanılan zeolit miktarı 0,01 ile 0,5 g arasında değiştirilerek denemeler yapıldı (Şekil 55). Metilen mavisi adsorpsiyonu 0,01-0,5g zeolit arasında yavaşça artış gösterdi. Buna göre, zeolit miktarının adsorpsiyon verimi çok fazla arttırmadığı ancak kullanılan metilen mavisi başlangıç konsantrasyonuna göre adsorpsiyonla tutulan madde miktarını arttırdığı görülmektedir. Sonuçlara bakarak 0,05g zeolit ile çalışılmasının uygun olacağına karar verildi.

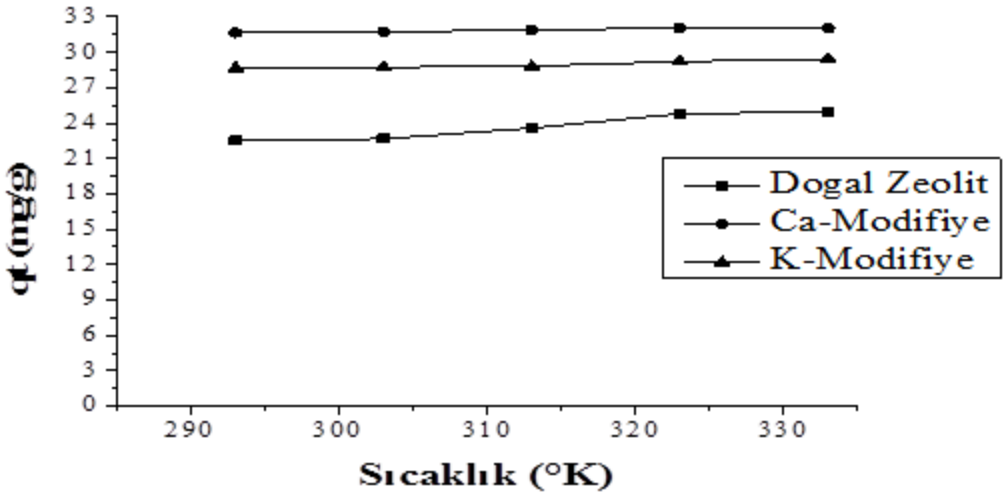


Şekil 54. Adsorban miktarının metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi

(C_0=100 mgL^{-1} , 20°C, pH=7, 150rpm ve 30dk)

4.7.1.6 Sıcaklığın Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna Etkisi

Yukarıda belirtilen değişkenlerin etkisinin yanında sıcaklık ve karıştırma hızının etkisine de bakıldı. Sıcaklık grafiğinde görüldüğü gibi (Şekil 58), sıcaklığın artışı adsorplanan madde miktarını arttırsa da bu artış önemli bir miktarda olmamaktadır. Bu yüzden sıcaklığın 20°C olarak alınmasına karar verildi. Sıcaklık 20°C den 60°C ye yükseltildiğinde doğal zeolit tarafından çözeltiden uzaklaştırılan metilen mavisi miktarı 22,55mg/g dan 24,95mg/g 'a artarken K ile modifiye edilen zeolit numunesi için 28.69mg/g dan 29.41mg/g değerine ve Ca ile modifiye edilen zeolit numunesi için ise 31.67mg/g değerinden 32.05mg/g değerine ulaştı. Bu türden bir yükselişin nedeni, metilen mavisinin zeolitin içerisine doğru girmeye çalışması olabilir. Zeolit yüzeyinde tutulan hidroksil gurupları ile katyonik metilen gurubunun arasındaki çekim reaksiyonu bu artışa yol açabilir.

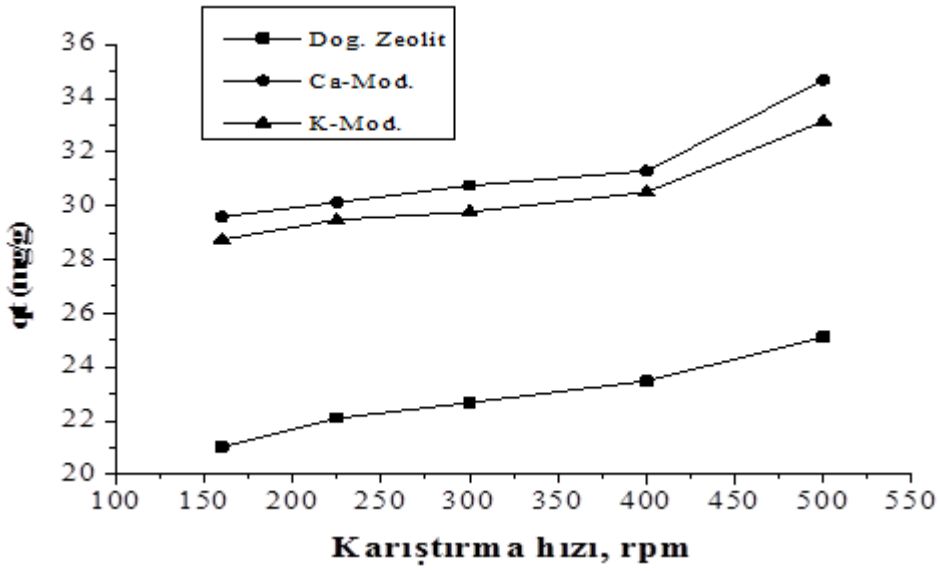


Şekil 55. Adsorpsiyonun sıcaklığa bağlı değişimi

(C_0=100 mgL^{-1} , 0,05g zeolit, pH=7, 150 rpm ve 30dk)

4.7.1.7 Karıştırma Hızının Metilen Mavisi Adsorpsiyonuna Etkisi

Şekil 57 de gösterilen karıştırma hızıyla adsorpsiyondaki değişime bakıldığında, 150, 225, 400 ve 500 rpm lerdeki denemelerin sonuçları adsorpsiyon veriminde büyük bir değişimi göstermemektedir. Doğal zeolit için 150 rpm den 500 rpm lik karıştırma hızına çıkıldığında adsorpsiyon miktarı 21.02mg/g dan 25.11mg/g değerine yükselirken K ve Ca ile modifiye zeolit örnekleri için bu değerler sırasıyla 28.75 ve 29.59mg/g dan 33.14 ve 34.68mg/g değerine çıktığı görüldü. Bu nedenle karıştırma hızının 150rpm olarak alınmasına karar verildi.



Şekil 56. Karıştırma hızının metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi

(C_0=100 mgL^{-1} , 0,05g zeolit, 20°C, pH=7, 30dk)

4.7.1.8 Adsorpsiyon İzotermleri

Langmuir izotermi şu şekilde yazılabilir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_o b} + \frac{C_e}{Q_o}$$

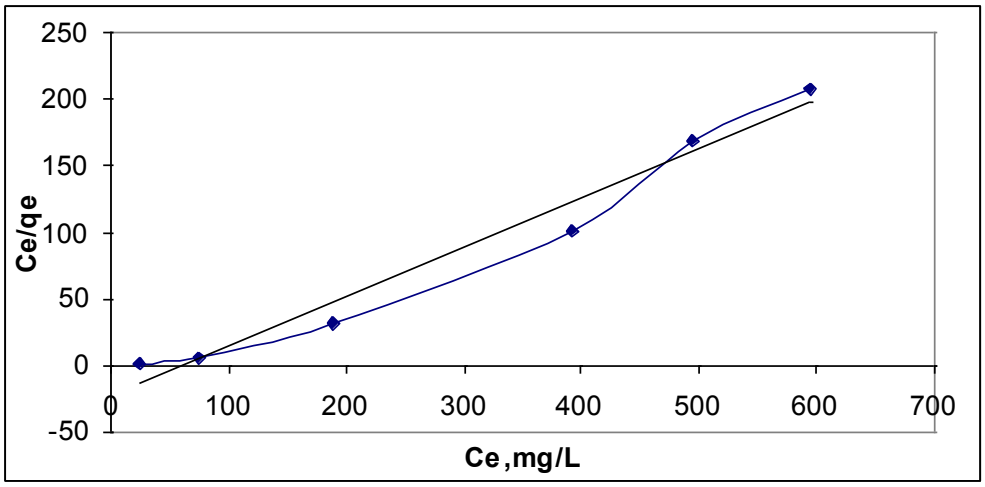
Burada Q_0, tek katmanlı adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), b ise adsorpsiyonun serbest enerji katsayısıdır. Freundlich izoterminin logaritmik dönüşümü şu şekildedir:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

K_f, adsorbanin göreceli adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve 1/n adsorpsiyon sürecinin yoğunluğunu gösteren bir sabittir. Nikel adsorpsiyonu için elde edilen verilere bakıldığında Langmuir izoterminin Freundlich'ten daha uygun olduğu söylenebilir (Çizelge 16).

Çizelge 16. Metilen Mavisi adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izotermleri

Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi		
Q_0, mg/g	b, L/mg	R^2	1/n	K_f, mg/g	R^2
2,709	0,016	0,971	1,891	89,125	0,916



Şekil 57. Metilen Mavisi adsorpsiyonunun Langmuir izotermi

Çizelge 17. Farklı adsorbanlarla yapılan MB adsorpsiyonu için maksimum değerleri

Adsorbanın türü	Başlangıç şartları	Adsorplanan madde miktarı (mg/g)	Yazarlar
Kil	0.1g; 100ml; 100mg/L; 60dk	60	Gürses ve diğerleri (2006)
Perlit	1g; 100ml; 93.475mg/L; 30dk; pH=7	7.5	Doğan ve diğerleri (2004)
Doğal zeolit	2.2434mg/L; 150ml; 1000dk; 0.01g-0.05g	23.6	Farhade ve Aziz (2010)
Fındık Kabuğu	50ml; 0.25g; 24saat; 959.58mg/L	96.0	Doğan ve diğerleri (2008)
Fındık Kabuğu	1g; 2L; 40dk; 37.39mg/L; pH=4.1-4.5	74.8	Doğan (2009)
Zeolit	12.8mg/L; 100ml; 1g; 10dk; pH=5	1.3	Fungaro ve diğerleri (2010)
Melamin-üre reçine	13.04mg/L; 0.3g; 20dk; 1L	12.1	Özdemir (2008)
Sepiyolit	400.32mg/L; 2L; 5g; 400rpm; pH=5-9; 3saat	75.1	Doğan et al. (2007)
Sepiyolit	0.1g; 24 saat; 25°C; 19.2mg/L; 25ml	33.7	Günhan (2006)
(SDBS)- ve (SDS)-modifiye zeolit	25mg/L; 25ml; pH=6.43; 0.1g; 30dk	8.7	Jin ve diğerleri (2008)
Tripoli	100ml; 0.5g; 100mg/L; pH=8	17	ALzaydien (2009)
Aktif Karbon	0.1g; 50ml; 1-60dk; 100 mg/L	46.3	Ozdemir (2012)
Bağ budama atığı	25°C ve doğal pH; 10g/2L; 400rpm; 60dk	46.1	Ugurlu (2010)
Doğal zeolit	0.05g; 100ml; 30dk, 100mg/L	28.6	Bu çalışmada
Modifiye zeolit	0.05g; 100ml; 30dk, 100mg/L	42.7	

Yalancı birinci ve ikinci dereceden kinetik modeler için hesaplanan değerler Çizelge 18 de verildi. Yalancı birinci derece kinetik model için uygulanan denklemin grafiği düzgün bir çizgi halinde görülmemektedir. Ayrıca, sıcaklıklar göz önüne alındığında, 50 °C için elde edilen değerlerin 20 °C deki değerlere yakın olduğu görülmektedir.

Şekil 60 doğal zeolitler üzerine metilen mavisi adsorpsiyonunu belirten difüzyon modelini göstermektedir. Burada adsorpsiyonun iki aşamada gerçekleştiği görülmektedir. Birinci durumda adsorpsiyonun dış yüzeyde gerçekleştiği varsayılırken ikinci durumda partiküller arası difüzyondan bahsedilebilir. Çeşitli adsorbanlar için yapılan adsorpsiyon çalışmaları boyar maddeler için birden fazla adımın söz konusu olduğunu gösterdı (Doğan ve diğerleri, 2004; Jafari-zare ve Habibi-yangjeh, 2010; Kumar ve diğerleri, 2005; Vucurovic ve diğerleri, 2012).

4.7.1.9 Adsorpsiyon Dengesi

Langmuir izotermindeki adsorpsiyon sabiti olan K_L ye dayanarak, termodinamik parametreler olan serbest enerji (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) içerisindeki değişimler aşağıdaki eşitlikleri kullanarak hesaplanmış ve Çizelge da gösterildi:

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K_L \quad (9)$$

$$\Delta H^\circ = -R\left(\frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1}\right)\ln\frac{K_{L1}}{K_{L2}} \quad (10)$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} \quad (11)$$

Çizelge 18, MB adsorpsiyonuna ait kinetik modellerin karşılaştırılmasını verdı. Buradaki R^2 değerlerine bakıldığında yalancı ikinci dereceden kinetik modele daha uygun olduğu işaret edilmektedir.

Çizelge 18. Metilen mavisi adsorpsiyonuna ait kinetik modeller

Sıcaklık °C	Yalancı birinci derece modeli			Yalancı ikinci derece modeli			Partiküller arası difüzyon model		
	Q	K	R^2	Q	K	R^2	Q	K	R^2
20	26,39	0,00312	0,9393	28,44	0,00643	0,9999	21,66	1,5634	0,9074
30	39,53	0,00943	0,7412	30,73	0,01184	0,9998	20,04	1,9304	0,9648
40	31,25	0,0276	0,6577	31,49	0,0471	0,9186	24,65	3,2117	0,8799
50	34,13	0,0774	0,6330	33,18	0,0928	0,9929	22,41	5,4005	0,7616

Çizelge 19 dan görüleceği üzere, *ΔG°*nin negatif değeri adsorpsiyon işleminin kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Standart entalpi değişimi *(ΔH°) değerinin pozitif olduğu bu* adsorpsiyon sürecinin endotermik olarak gerçekleştiği görülmektedir. *Δ*S° için pozitif değerler ise metilen mavisi adsorpsiyonunda katı ile çözelti ara yüzeyindeki artan düzensizliğin göstergesidir. Adsorpsiyon işlemi, adsorbanın çekim kuvvetinden başlayıp adsorban ve adsorplananda yapısal değişimler oluşturarak katı-çözelti ara yüzeyinde düzensizliğin artışı gibi bazı sonuçlara yol açmaktadır.

Çizelge 19. Metilen mavisinin doğal zeolit üzerine adsorplanmasına ait termodinamik parametreler

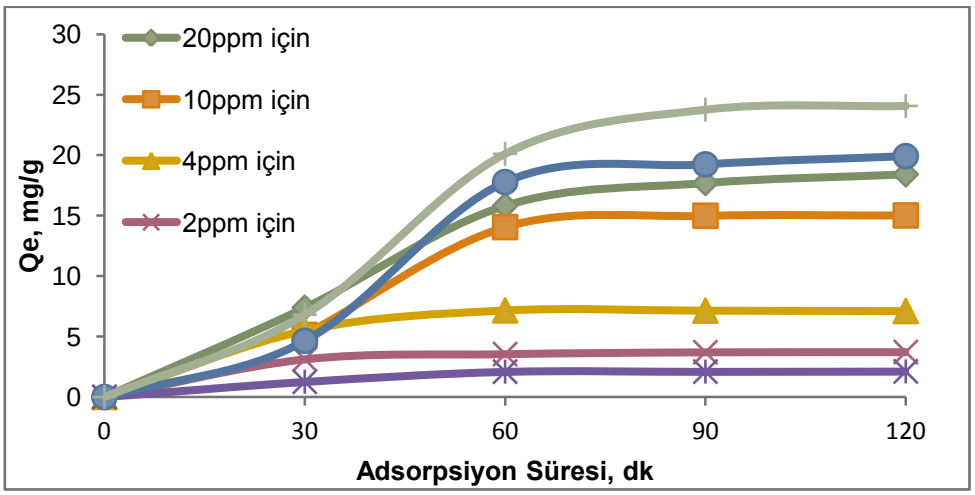
Sıcaklık (°C)	*ΔG°(kJ/mol)*	*ΔH° (kJ/mol)*	*ΔS°(J/mol K)*
20	-21,22	5,24	90,32
30	-21,29		
40	-22,01		
50	-22,72		

4.7.2 Nikel Adsorpsiyonu

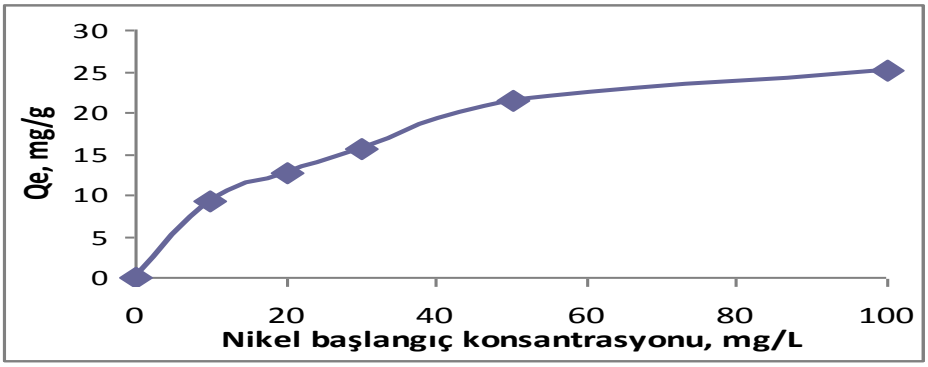
Başlangıç şartları olarak; 100 mgL^{-1} , 0,1g zeolit, pH= 5, 20°C sıcaklık alınmış ve 25ml lik çözelti 150 rpm karıştırma hızı ile çalkalandı.

4.7.2.1 Adsorbanın Başlangıç Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi

Nikel konsantrasyonunun 1-100 mgL^{-1} lik aralıktaki değerlerinin zamanla değişimine bakıldığında 0-60 dk arasında zeolit tarafından tutulma miktarında artış görülmektedir. 60-120 dk arasında zeolitin nikel iyonlarını tutma oranı sabit kaldı. Artış 1 mgL^{-1} de 1,257mg/g den 2,092mg/g olurken 10 mgL^{-1} lik konsantrasyonda 5,130mg/g dan 14,048mg/g değerine ulaşarak daha belirgin hale geldı. Daha yüksek konsantrasyon değerleri için bu değer benzer şekilde artış gösterdı. Buna göre, 60dk' da ulaşılan 20 mgL^{-1}' lik konsantrasyon, bu çalışma için uygun bir konsantrasyon olarak belirlendı.



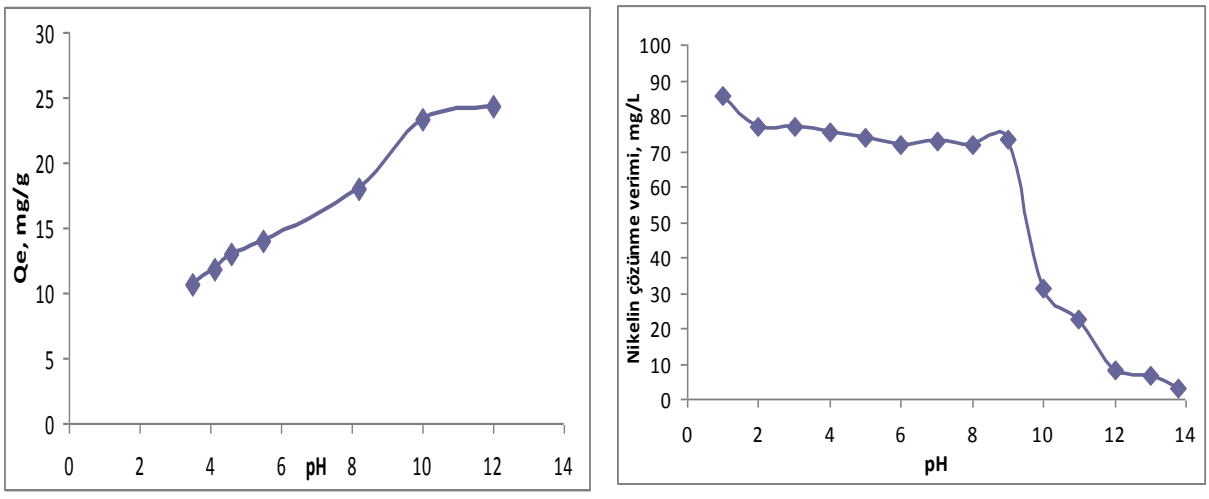
Şekil 58. Nikel iyonunun zeolit tarafından adsorpsiyonuna zamanın etkisi



Şekil 59. Zeolit tarafında tutulan Nikel miktarına adsorban miktarının etkisi

4.7.2.2 Nikel İyonu Adsorpsiyonuna pH'ın Etkisi

Yapılan denemeler sonucunda nikel iyonu adsorpsiyonunda pH'ın olumlu bir etkisinin bulunduğu görüldü. Bu amaçla yapılan denemelerde pH 3-12 arasında değiştirildi. Artan pH'larda Nikel iyonu adsorpsiyonunda artış meydana geldı. pH 9'in üzerindeki değerlerde nikel iyonunun $Ni(OH)_2$ olarak çöktüğü görüldü.Bu yüzden de pH ile çalışma aralığı en sağlıklı sonuçları 3-9 arasında vermektedir. Zeolit yüzeyinin yükünün pH 6'dan sonra negatif yüklendiği düşünüldüğünde pH'ın 8,5 olarak alınmasına karar verildi. Zeolit tarafından tutulan nikel konsantrasyonu miktarı pH 3-9 aralığında 10,685 mg/g dan 18,604 mg/g değerine yükseldı.



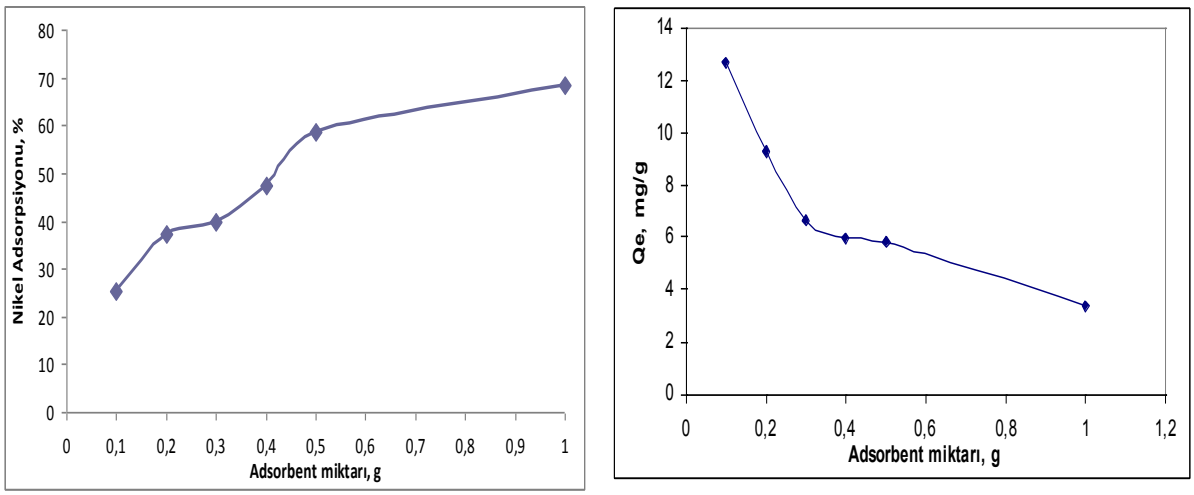
a b

Şekil 60. a)Nikel Adsorpsiyonuna pH'ın etkisi, b)Nikelin çözünme verimine pH'ın etkisi grafiği

4.7.2.3 Adsorban Miktarının Nikel Adsorpsiyonuna Etkisi

Adsorban miktarının 0,1-1,0g arasında değiştirilerek yapılan denemelerde adsorban miktarı arttıkça Nikel iyonlarının zeolit tarafından tutulma oranı da arttığı görüldü (Şekil 62). Diğer yandan, Şekil. 3b de görüleceği üzere Nikel iyonunun zeolit tarafından tutulma oranında düşüş gözlendı. 0,1g

dan 1,0g a doğru adsorban miktarı artırıldığında tutulan madde miktarı oranı 12,700 mg/g dan 3,418 mg/g a geriledı. Bu sebepten dolayı, denemelere 0,1g zeolit ile devam edilmesine karar verildı.



a b

Şekil 612. Değişen adsorban miktarlarının Nikel adsorpsiyonuna etkisi grafiği

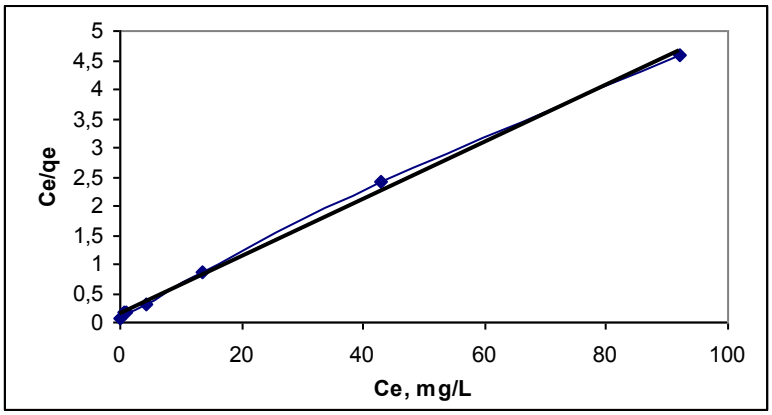
(Başlangıçta 20ppm Nikel kons. pH=8,5 te 60dk süreyle karıştırma, 0,1g; 0,2g; 0,3g; 0,4g; 0,5g; 1,0g zeolit için)

4.7.2.4 Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon izotermlerinden Langmuir ve Freundlich modelinin uygunluğu incelendi. Çizelge 10 dan görüleceği üzere Langmuir izoterminin daha yüksek bir korelasyon gösterdiği bulundu. Langmuir için R^2 değeri 0.9970 iken Freundlich izotermi için 0.9903 oldu. Korelasyonun 0.9500 değerinin üzerinde olduğu durumlar kabul edilebilir olarak algılandığından her iki izoterminde adsorpsiyonu ifade ettiği söylenebilir.

Çizelge 20. Ni^{2+} iyonunun adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izotermleri

Freundlich			Langmuir		
K_F	N	R^2	K_L	b	R^2
5.261	0.487	0.9903	11.5	1.7076	0.997



Şekil 62. Çözeltiden Ni adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm eğrisi

Çizelge 21. Ni^{2+} nin Akdere zeoliti üzerine adsorpsiyonu ile ilgili termodinamik parametreler

			ΔG° (kJ/mol)		*ΔH°* *(kJ/mol)*	*ΔS°* *(J/mol K)*
25 °C	35 °C	45 °C	60 °C	75 °C		
-2.09	-3.09	-2.24	-0.56	0.43	21.08	60.94

Çizelge 22. Literatür çalışmalarında elde edilen maksimum adsorplanma değerleri

Adsorbanın türü	**Başlangıç şartları**	**Adsorplanan miktar (mg/g)**	**Araştırmacılar**
NKF-6 zeolit	0,6g/L, 9,222mg/L, 250ml, pH= 6,25	17,40	Zhang ve diğerleri (2010)
Bor atığı	pH=7;90dk;2g/L adsorban;50ml; 150ppm	69.13	Yerlikaya (2008)
Zeolite-attapulgit kompozit	20mg/L; 2h; pH=7; 12g; 150ml	80g/L	Zheng & Lin-sheng
Bentonit	100mg/L;0.6g;100ml;30dk	16.70	Çevik et al.
Chitosan-clin kompozit	0.25g; 25ml; 0.07mol/L; pH=5	0.24	Dinu & Dragan (2010)
Doğal zeolit	0.01mol/L; 2h; pH=4-6; 0.2g;20ml	4.60	Malekpour ve diğerleri (2011)
NH4-zeolit	0.01mol/L; 2h; pH=4-6; 0.2g;20ml	5.30	Malekpour ve diğerleri (2011)
Na-zeolit	0.01mol/L; 2h; pH=4-6; 0.2g;20ml	5.00	Malekpour ve diğerleri (2011)
Granül aktif karbon	pH= 5; 24 saat; 20mg/L	4.00	Tümsek ve Karabacakoğlu (2012)
Doğal zeolit	50ml; 10g; 1-12saat; 50mg/L	0.247	Al Dwairi ve Al-Rawajfeh (2012)

Doğal zeolit	pH= 5; 50ml; 5mg/L; 1g adsorban	0.44	Aras (2010)
Doğal zeolit	pH=5; 10mg/L; 1h; 0.1g; 250ml	3.56	Bu çalışmada
Ca-Zeolit	pH=5; 10mg/L; 1h; 0.1g; 250ml	6.01	Bu çalışmada
K-zeolit	pH=5; 10mg/L; 1h; 0.1g; 250ml	12.37	Bu çalışmada

4.7.3 Bor İyonu Adsorpsiyonu

Bor adsorpsiyonu için yapılan denemelerde Taguchi fraksiyonel tasarım yöntemi kullanılarak deney şartları düzenlenmiş ve sonuçta elde edilen veriler bu yöntemin analiz yöntemine uygun olarak değerlendirildı. Sıcaklık, bor konsantrasyonu, katı-sıvı oranı, pH ve temas süresinin değişken olarak belirlendiği dizaynda 5x5 olmak üzere toplam 25 deneme gerçekleştirildi. Herbir parametre (sıcaklık, bor konsantrasyonu, katı-sıvı oranı, pH ve temas süresi) için 5 tane seviye seçildı. Sıcaklık değerleri için; 15, 25, 35, 45 ve 55 °C de denemeler yapılırken, bor konsantrasyonu için; 2,5,10, 20 ve 30 mg/L, katı-sıvı oranı için; 0.25/100, 0.5/100, 1.0/100, 2.0/100 ve 5.0/100, pH için; 4, 6, 8, 10 ve 12, temas süresi için; 15, 30, 60, 90 ve 180dk larda denemeler yapıldı (Çizelge 24-27).

Tasarım deneylerinde elde edilen verilere dayanılarak ortalama ve S/N oranlarıyla varyans analizi yapıldı ve faktörlerin adsorpsiyona etkileri ölçüldü. Ortalamalarla ilgili varyans analiz sonuçları Çizelge 28'de sunuldu.

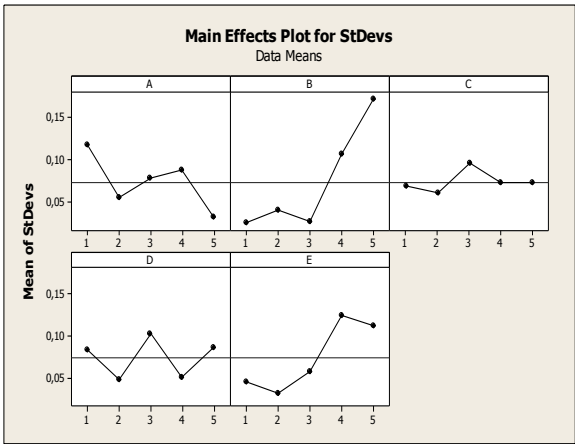
Çizelge 23. Taguchi dizaynına göre seçilen parametre ve seviyeler

Parametre	Seviye değerleri				
	1	2	3	4	5
A-Sıcaklık, °C	15	25	35	45	55
B-Bor konsanstrasyonu, mg/L.	2	5	10	20	30
C-Katı-Sıvı oranı	0.25/100	0.5/100	1/100	2/100	5/100
D-pH	4	6	8	10	12
E-Reaksiyon süresi	15	30	60	90	180

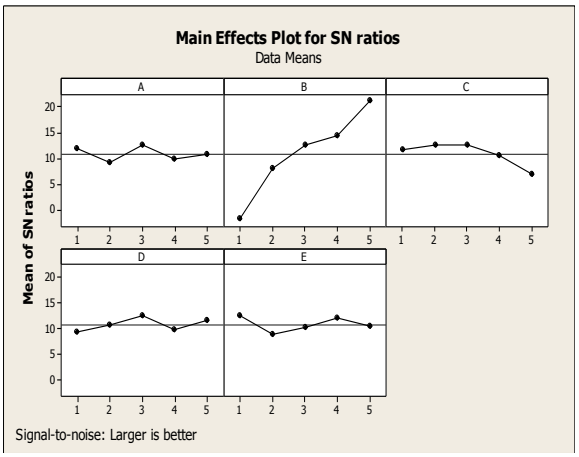
Serbestlik derecesi deneme sayısının bir eksiği olduğu için burada 5-1=4 olarak bulunur. Bir faktörün varyansı, faktöre ait kareler toplamının o faktöre ait serbestlik derecesine bölümü kullanılarak hesaplanır. Verilerden elde edilen F değeri, faktör varyansının hata varyansına oranından hesaplanır.

F değeri istatistiksel olarak faktör etkisinin büyüklüğünü değil varlığını göstermektedir. F tabloları kullanılarak bulunan bu değer ile güven düzeyi belirlenerek etkin parametreler ortaya konur.

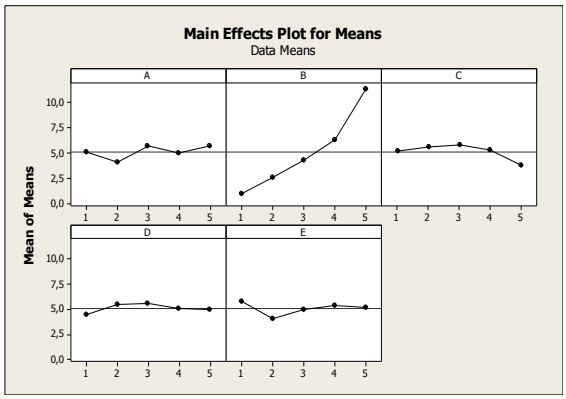
Çizelge 24. Standart sapma için sonuç Çizelgesi



Çizelge 25. S/N için sonuç Çizelgesi



Çizelge 26. Ortalamalar için sonuç Çizelgesi



Çizelge 27. Deneysel olarak adsorplanan bor konsantrasyonu için ölçüm değerleri

Deney no	A	B	C	D	E	%Ads	%Ads2	Ortalama	S/N
1	15	2	0.25/100	4	15	41,032	41,89109	1,170769	1,3687
2	15	5	0.5/100	6	30	48,69599	46,98822	2,607895	8,3223
3	15	10	1/100	8	60	57,74527	58,48023	4,188725	12,4406
4	15	20	2/100	10	90	64,80737	65,93676	6,925587	16,8057
5	15	30	5/100	12	180	66,71846	65,29841	10,19747	20,1642
6	25	2	0.5/100	8	90	26,47839	34,16749	1,393541	2,8427
7	25	5	1/100	10	180	51,48573	52,19738	2,407922	7,6321
8	25	10	2/100	12	15	57,30076	56,64206	4,302859	12,6744
9	25	20	5/100	4	30	94,28798	94,29434	1,141768	1,1516
10	25	30	0.25/100	6	60	63,33816	63,76465	10,93458	20,7756
11	35	2	1/100	12	30	37,23145	36,8332	1,259353	2,0028
12	35	5	2/100	4	60	45,40598	43,32812	2,781647	8,8815
13	35	10	5/100	6	90	57,61653	57,3064	4,253853	12,5755
14	35	20	0.25/100	8	180	60,03077	61,66119	7,830804	17,8705
15	35	30	0.5/100	10	15	59,92845	60,21343	11,97872	21,5680
16	45	2	2/100	6	180	79,44423	79,34092	0,412149	-7,6990
17	45	5	5/100	8	15	49,18917	50,25646	2,513859	8,0054
18	45	10	0.25/100	10	30	64,52463	64,44376	3,551581	11,0084
19	45	20	0.5/100	12	60	67,59261	67,09837	6,530901	16,2987
20	45	30	1/100	4	90	61,08359	59,55568	11,90411	21,5091
21	55	2	5/100	10	60	79,45984	79,45553	0,410846	-7,7264
22	55	5	0.25/100	12	90	56,22668	56,09331	2,192	6,8168
23	55	10	0.5/100	4	180	50,25851	50,21463	4,976343	13,9382

24	55	20	1/100	6	15	55,05063	55,53519	8,941417	19,0277
25	55	30	2/100	8	30	60,84219	61,23289	11,68874	21,3550

Taguchi metodunda kalite karakteristiklerinin ölçülmesinde ve değerlendirilmesinde kullanılan ölçüt, ölçülmek istenen sinyalin (S), gürültü faktörüne (N) oranıdır. Sinyal değeri sistemin verdiği ve ölçülmek istenen gerçek değeri, gürültü faktörü ise ölçülen değer içerisindeki istenmeyen faktörlerin payını temsil eder.

Denemeler sonucunda elde edilen veriler incelendiğinde (Çizelge 27), 9 nolu deney şartlarında en yüksek adsorpsiyon yüzdesinin gerçekleştiği görüldü. Varyans analizi değerleri incelendiğinde ise (Çizelge 28), B değişkeni olan bor konsantrasyonunun anlamlı bir fark oluşturduğu ve en etkin parametre olduğu tespit edildi.

Çizelge 28. SN oranları için varyans analizi

Kaynak	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
A	4	41,79	41,79	10,447	0,39	0,809
B	4	1441,85	1441,85	360,463	13,41	0,014
C	4	113,30	113,30	28,325	1,05	0,480
D	4	32,49	32,49	8,123	0,30	0,863
E	4	47,26	47,26	11,814	0,44	0,777
Residual Error	4	107,51	107,51	26,878		
Total	24	1784,20				

Çizelge 29. Ortalamalar için varyans analizi

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
A	4	8,546	8,546	2,137	1,16	0,445
B	4	325,913	325,913	81,478	44,24	0,001
C	4	12,631	12,631	3,158	1,71	0,307
D	4	4,102	4,102	1,026	0,56	0,708
E	4	8,176	8,176	2,044	1,11	0,461
Residual Error	4	7,367	7,367	1,842		
Total	24	366,735				

Çizelge 30. SN Oranları için Response Çizelgesi

Larger is better					
Level	A	B	C	D	E
1	11,820	-1,842	11,568	9,370	12,529

2	9,015	7,932	12,594	10,600	8,768
3	12,580	12,527	12,522	12,503	10,134
4	9,825	14,231	10,404	9,858	12,110
5	10,682	21,074	6,834	11,591	10,381
Delta	3,564	22,917	5,760	3,133	3,761
Rank	4	1	2	5	3

Çizelge 31. Minitab sonuçlarına göre özetlenmiş veri analizi

Faktörler	**S/N oranı için sonuç**		**Ortalamalar için sonuç**		**Log(Std) için sonuç**	
	Etki derecesi	**Uygun seviye**	**Etki derecesi**	**Uygun seviye**	**Etki derecesi**	**Uygun seviye**
A	4	3	4	3	3	1
B	1	5	1	5	1	5
C	2	3	2	3	5	3
D	5	3	5	3	4	3
E	3	1	3	1	2	4

Sonuçta elde edilen verilerden Çizelge 23'de yer alan A3B5C3D3E1 kodlu değişkenler için değerlerin en iyi sonucu verdiği görüldü. Diğer bir deyişle, Sıcaklığın (A) 35°C, Bor konsantrasyonunun (B) 30 mgL^{-1}, Katı-sıvı oranının (C) 1.0/100, pH (D) için 8 ve temas süresi (E) olarak 15dk nın en uygun şartlar olduğu belirlenmiş ve bu koşullarda yapılan denemelerde 9.9465 ve 9.8749 mgL^{-1} değerlerine ulaşıldı.

5 SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Akdere zeolitinin esas alındığı karakterizasyon çalışmalarında zeolitin yapısının klinoptilolit, mordenit, quartz ve mikadan meydana geldiği görülmüş ve benzer sonuçların literatürde (Çoruh ve diğerleri, 2010; İzci, 2001; Korkuna ve diğerleri, 2006; Pala, 2006; Top, 2001; Yetgin, 2006; Zünbül, 2005) kullanılan farklı zeolit numuneleri için de ortaya konduğu tespit edildı.

Bu denemelere bağlı olarak aşağıdaki sonuçlara varıldı:

a. Demirbaş'ın (2006) kil numuneleri için belirttiği negatif yüzey yükünün katyon adsorpsiyonu için avantaj olduğu sonucuna paralel olarak Akdere zeolitinin yüzey özellikleri incelenmiş ve bazik karakterli ortamda yüzey yükünün negatif olduğu belirlenmiş, buna bağlı olarak da katyon adsorpsiyonu için uygun olduğuna karar verildı.

b. Değişik metal halojenürlerden elde edilen modifiyelerden katyonlar için en uygun olanın K ve Ca ile modifiye edilmiş zeolitler olduğuna karar verildı. Chavez ve diğerleri de (2010) benzer şekilde +2 yüklü metal iyonları ile modifiye edilen kil yapıların daha fazla adsorpsiyon kapasitesi oluşturduğunu belirlemişlerdir.

c. Adsorpsiyon şartları dikkate alındığında en uygun ortamın pH 7 de, oda sıcaklığında ve karıştırma hızından bağımsız olduğu belirlendı.

d. Metilen mavisi adsorpsiyonu göz önüne alındığında modifiye zeolitin daha fazla miktarda MB adsorpladığı ortaya çıkdı ve bu sonucun Jin ve diğerlerinin (2008) işaret ettiği modifiye yapıların adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı sonucuyla örtüştüğü görüldü.

e. Nikel adsorpsiyonu dikkate alındığında, modifiye zeolitin daha iyi bir adsorban olduğuna karar verilmiş ve bu sonucun Dinu ve Dragan'ın (2010) nikel uzaklaştırılmasında kitosan ile modifiye zeolit kullandıkları çalışmalarının sonucuyla da uyuştuğu belirlendı.

f. MB ve Nikel adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğu görülmüş ve adsorpsiyonun MB için sadece fiziksel Nikel için ise hem fiziksel hem kimyasal olduğu tespit edildı.

g. Bor adsorpsiyonu dikkate alındığında ise Taguchi yöntemine göre tasarlanan denemelerde en uygun şartların 35°C ve pH 8 de oluştuğu ortaya çıkdı.

Tüm bu değerlendirmeler sonucunda, Akdere zeolitinin yapısal karakterizasyonunun tipik bir klinoptilolit görüntüsü verdiği, modifiye edilen zeolit formlarında bu yapının korunduğu görüldü. Zeolitin aktivasyonu ve sonrasında metal iyonu modifiyesi ile yüzey alanında büyümenin olduğu ve yüzey yükünün negatifliğinin arttığı dolayısıyla da üzerine katyonları çekme özelliğinin arttığı belirlendi. Adsorpsiyon yanında, iyon değişiminin ve Coulomb çekim kuvvetlerinin de metilen mavisi, nikel ve bor uzaklaştırmasına yardımcı olduğu sonucuna varıldı.

KAYNAKLAR

Abalı, Y., Çolak, S., ve Yartaşı, A. (1997). Dissolution kinetics of phosphate rock with Cl_2 gas in water. Hydrometallurgy, 46 (1–2), 13-25.

Abalı, Y., Çopur, M., ve Yavuz, M. (2006). Determination of the optimum conditions for dissolution of magnesite with H_2SO_4 solutions. *IJCT Vol.13(4), 391-397.*

Acartürk, F., Ağabeyoğlu, İ., Çelebi, N., Değim, T., Değim, Z., Doğanay, T., Takka, S., ve Tırnaksız, F. (2009). Modern Farmasötik Teknoloji. 3.Baskı. Türk Eczacılar Birliği Eczacılık Akademisi Yayını, Ankara.

Akbal, F. (2005). Metilen mavisi ve kristal viyolenin pomza üzerine adsorpsiyonunun incelenmesi. VI Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 24-26 Kasım, İstanbul.

Akçaman, S. (2012). Modifiye edilen zirkonyum oksidin adsorpsiyon davranışlarının incelenmesi. Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı. Yüksek Lisans Tezi.

Akdeniz, Y. (1999). Cation exchange in zeolites, structural modification by using a microwave. İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü. Yüksek Lisans tezi.

Akdeniz, Y. ve Ülkü, S. (2007). Microwave effect on ion-exchange ve structure of clinoptilolite. Journal of Porous Materials. 14:55–60

Al Dwairi, R.A. ve Al-Rawajfeh, A.E. (2012). Removal of Cobalt ve Nickel from wastewater by using Jordan Low-cost zeolite ve bentonite. Journal of the University of Chemical Technology ve Metallurgy, 47(1), 69-76.

Alkan, M., Hopa, Ç., Yılmaz, Z., ve Güler, H. (2005). Kaolinitten Zeolit NaA oluşumunun infrared ile incelenmesi. XIX. Ulusal Kimya Kongresi, Kuşadası.

Alshameri, A., Yan, C., Al-Ani, Y., Dawood, A.S., Ibrahim, A., Zhou, C., ve Wang, H. (2013). An investigation into the adsorption removal of ammonium by salt activated Chinese (Hulaodu) natural zeolite: Kinetics, isotherms, ve thermodynamics. In Press at Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.

Alzaydien, A.S., (2009). Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution onto a Low-Cost Natural Jordanian Tripoli. American Journal of Environmental Sciences. 5(3), 197-208.

Aras, E. (2010). Sularda Nikel Adsorpsiyonu. Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi.

Ateş, A. ve Hardacre, C. (2012). The effect of various treatment conditions on natural zeolites: Ion Exchange, acidic, thermal ve steam treatments. Journal of Colloid ve Interface Science, 372, 130-140.

Ateş, A., Reitzmann, A., Hardacre, C., ve Yalçın, H. (2011). Abatement of nitrous oxide over natural ve iron modified natural zeolites. Applied Catalysis A: General 407, 67-75.

Baran, E. (2012). Tekli ve ikili sistemde zeolit yüzeyine malachite green ve rhodamine B'nin adsorpsiyonunun araştırılması. Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi.

Başıbüyük, M. ve Forster, C.F. (2003). An Examination of Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) on to Live Activated Sludge System. Process Biochem., 38: 1311-1316.

Beşe, A.V., Borulu, N., Çopur, M., Çolak, S., ve Ata, O.N. (2010). Optimization of dissolution of metals from Waelz sintering waste (WSW) by hydrochloric acid solutions. Chemical Engineering Journal, 162, 718–722.

Bissada, K.K., Johns, W.D., ve Cheng, F.S. (1967). Cation-dipole interactions in clay organic complexes. Clay Minerals, 7, 155-166.

Biyoküre (2013). Fourier Transform İnfrared (Kızılötesi) spektroskopisi (FTIR). Online kaynak: http://biyokure.org/fourier-transform-infrared-kizilotesi-spektroskopisi-ftir/5696. Alıntı tarihi 15.06.2013.

Bogdanov, B., Georgiev, D., Angelova, K., ve Yaneva, K. (2009). Natural zeolites: clinoptilolite review. International Science Conference. 4-5 Haziran 2009, Stara Zagora, Bulgaristan.

Breck, D.W. (1984). Zeolite Molecular Sieves, Krieger Publishing Company, Malabar, FL, USA, p.551.

Canıyılmaz, E. ve Kutay, F. (2003). Taguchi metodunda varyans analizine Alternatif bir yaklaşım. Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. 18(3), 51-63.

Carrete, J., Garcia, M., Rodriguez, J.R., Cabeza, O., ve Varela, L.M. (2011). Theoretical model for moisture adsorption on ionic liquids: A modified Brunauer–Emmet–Teller isotherm approach. Fluid Phase Equilibria, 301, 118–122.

Cebe, M. (2009). Fizikokimya II Cilt 1, 2. Baskı. Dora Basın Yayın Dağıtım, Bursa.

Chavez, M.L., de Pablo, L., ve Garcia, T.A. (2010). Adsorption of Ba^{2+} by Ca-exchange clinoptilolite tuff ve montmorillonite clay. Journal of Hazardous Materials 175, 216–223.

Chmielewska, E. ve Pilchowski, K. (2006). Surface Modifications of Natural Clinoptilolite-Dominated Zeolite for Phenolic Pollutant Mitigation, Chem. Pap. 60 (2)98—101

Chu, H. C. ve Chen, K. M. (2002). Reuse of Activated Sludge Biomass: I. Removal of Basic Dyes from Wastewater by Biomass. Process Bio., 37: 595-600.

Chutia, P., Kato, S., Kujima, T., ve Satokawa, S. (2009). Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites. Journal of Hazardous Materials 162, 440–447

Çetinel, G., Esenli, F., ve Baş, H. (1996). Diğer endüstri mineralleri 1, yeni beş yıllık kalkınma planı özel ihtisas komisyonu, D.P.T. Raporu, No:2421, Ankara.

Çoruh, S. (2008). The removal of zinc ions by natural ve conditioned clinoptilolites. Desalination 225, 41-57.

Çoruh, S., Şenel, G., ve Ergun, O.N. (2010). A comparison of the properties of natural clinoptilolites ve their ion-exchange capacities for silver removal. Journal of Hazardous Materials 180, 486–492

Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., ve Mer'eb, M. (2002). Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents, Advances in Environ. Res., 6, 533-540.

Dakovic, A. (2010). Surfactant modified zeolites –adsorbents for mycotoxins ve carriers of drugs. Proceedings of the 3rd Croatian-Slovenian Symposium on Zeolites. 16-17 Eylül 2010, Trogir, Croatia.

Dakovic, A., Kragovic, M., Rottinghaus, G.E., Sekulic, Z., Milicevic, S., Milonjic, S.K., ve Zaric, S. (2010). Influence of natural zeolitic tuff and organozeolites surface charge on sorption of ionizable fumonisin B1. Colloids and Surfaces B- Bionterfaces, 76(1) 272-278.

Demir, E. (2008). Isıl işlemin bir bentonitin katyon değiştirme kapasitesi, adsorpsiyon, gözenekliliği, yüzey alanı ve yüzey asitliği gibi bazı fizikokimyasal özeliklerine etkisi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı. Doktora Tezi.

Demirbaş, Ö. (2006). Kil mineralleri yüzeyine bazı biyomoleküllerin immobilizasyonu ve elektrokinetik özellikleri. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı. Doktora Tezi.

Dikmen, S. (2007). HDTMA-Zeolitin hazırlanması ve sulu çözeltiden nitrat adsorpsiyonu. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı. Doktora Tezi.

Dinçyürek, Ö. (2006). Termik santral uçucu kül tiplerinin atıksulardaki fenolün adsorpsiyon yöntemi ile giderim etkinliklerinin karşılaştırılması. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans tezi.

Dinu, M.V. ve Dragan, E.S. (2010). Evaluation of Cu^{2+}, Co^{2+} ve Ni^{2+} ions removal from aqueous solution using a novel chitosan/clinoptilolite composite: Kinetics ve isotherms. Chemical Engineering Journal 160, 157–163.

Doğan, M., Özdemir, Y., ve Alkan, M. (2007). Adsorption kinetics ve mechanism of cationic methyl violet ve methylene blue dyes onto sepiolite. Dyes ve Pigments, 75(3), 701-713.

Doğan, M., Abak, H., ve Alkan, M. (2009). Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: Kinetics, mechanism ve activation parameters. Journal of Hazardous Materials. 164, 172–181.

Doğan, M., Abak, H., ve Alkan, M. (2008). Biosorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Hazelnut Shells: Equilibrium, Parameters ve Isotherms. Water Air Soil Pollut, 192:141–153.

Doğan, M., Alkan, M., Türkyılmaz, A., Özdemir, Y. (2004). Kinetics ve mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite. Journal of Hazardous Materials B109, 141–148.

Dönmez, R. (2006). Doğal kil mineralleri kullanarak atık sulardan kurşun (II) iyonunun adsorpsiyonu. Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek lisans tezi.

Dönmez, Z. (2006). Genişletilmiş Freundlich Adsorpsiyon izoterm modelinin zeolitler üzerinde uygulanması. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı. Yüksek Lisans Tezi.

Dyer, A. (1988). An introduction to zeolite molecular sieves. Wiley ve Sons Inc. New York, NY 10150.

Earth-Zen (2013). The Art of Clay Therapy. Introduction to Zeolite. Klinoptilolitin Kafes Yapısı Online http://www.earth-zen.com/zeoliteintroduction.html (Alıntı Tarihi: 15.04.2013)

Erdoğan, B., Sakızcı, M., ve Yörükoğulları, E. (2008). Characterization ve ethylene adsorption of natural ve modified clinoptilolites. Applied Surface Science, 254, 2450–2457

Ergene, A. (1987). Toprak Biliminin Esasları, Ankara Üniversitesi, Erzurum.

Erlik, C. (2013). Karadenizde 4 istasyondan alınan sediment örneklerinin içeriğindeki ana element ve kirlilik element miktarlarının EDXRF yöntemi ile bulunması. İstanbul Kültür Üniversitesi Fizik Bölümü. Lisans Bitirme Tezi.

Esenli, F. (1993). Gördes çevresindeki zeolitli tüflerde hoylandit-klinoptilolit miktarlarının X-ışınları difraksiyonu ile kantitatif tayini. Jeoloji Mühendisliği, 42, 42-49.

Esenli, F. (2006). Piroklastik kayalarda zeolit içeriği ile amonyum değişim kapasitesi arasındaki ilişki: Türkiye'den örnekler. Kibited **1**(2), 81 – 91

Faghihian, H. ve Kabiri-Tadi, M. (2010). Removal of zirconium from aqueous solution by modified clinoptilolite. Journal of Hazardous Materials. 178, 66–73.

Farias, T., de Menorval, L.C., Zajac, J., ve Rivera, A. (2010). Adsolubilization of drugs onto natural clinoptilolite modified by adsorption of cationic surfactants. Colloids ve Surfaces B: Biointerfaces 76, 421-426.

Fırat Üniversitesi Kimya Bölümü (2012). Enstrumental Analiz Laboratuvarı Deney Föyü. Online Kaynak (http://okul.selyam.net/download/docs-11659/11659.doc) Alıntı Tarihi: 02/03/2013.

Flynn, M. M. (1993). Sorption of chromate ve lean onto surface-modified zeolite.New Mexico Institute of Mining ve Technology. Master Thesis.

Fungaro, D.A., Grosche, L.C., Pinheiro, A.S., Izidoro, J.C., ve Borrely, S.I. (2010). Adsorption of methylene blue from aqueous solution on zeolitic material ve the improvement as toxicity removal to living organisms. Orbital Electronic Journal of Chemistry, 2(3): 235-247.

Gelb, L.D. ve Gubbins K.E. (1998). Characterization of Porous Glasses: Simulation Models, Adsorption Isotherms, ve the Brunauer-Emmett-Teller Analysis Method. Langmuir, 14, 2097-2111.

Gezici, O., Kara, H., Ersöz, M., ve Abalı, Y. (2005). The sorption behavior of a nickel-insolubilized humic acid system in a column arrangement. Journal of Colloid ve Interface Science, 292, 381–391.

Gil, A., Assis, F.C.C., Albeniz, S., ve Korili, S.A. (2011). Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays. Chemical Engineering Journal, 168, 1032-1040.

Gündüz, T. (1999). Kantitatif Analiz Laboratuvar Kitabı, Gazi Kitabevi, 8. Baskı, 318s, Ankara.

Günhan, G. (2006). Bazı Boyarmaddelerin Sepiyolit Üzerindeki Adsorpsiyonunun İncelenmesi. Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi.

Gürses, A., Doğar, C., Yalçın, M., Açıkyıldız, M., Bayrak, R., ve Karaca, S. (2006). The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. Journal of Hazardous Materials 131, 217–22.

Halimoon, N. ve Yin, R.G.S. (2010). Removal of heavy metals from textile wastewater using zeolite. EnvironmentAsia 3 Special Issue, 124-130.

Ho, Y. S. ve McKay, G. (1999). Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. Process Biochem., 34: 451-465.

İdiz, N. (2008). Montmorillonit kilinin değişik metaller ile desteklenmesi ve oluşan katalizörün kullanım alanlarının araştırılması. Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi.

İzci, E. (2001). Gördes yöresi doğal klinoptilolitin doğal ve iyon değiştirmiş formlarının dielektrik özelliklerinin incelenmesi. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Doktora tezi.

Jafari-zare F, Habibi-yangjeh A. (2010). Competitive Adsorption of Methylene Blue ve Rhodamine B on Natural Zeolite: Thermodynamic ve Kinetic Studies. Chineese Journal of Chemistry. 28, 349—356.

Jenkins, R., Gould, R.W., ve Gedcke, D. (1995). Quantitative X-Ray Spectrometry. -2nd Edition, Marcel Dekker, Inc.

Jha, V.K. ve Hayashi, S. (2009). Modification on natural clinoptilolite zeolite for its NH_4^+ retention capacity. Journal of Hazardous Materials. 169, 29–35.

Jin, X., Jiang, M.Q., Shan, X.Q., Pei, Z.G., Chen, Z. (2008). Adsorption of methylene blue ve orange II onto unmodified ve surfactant-modified zeolite. Journal of Colloid ve Interface Science, 328, 243–247.

Jing, Y. ve Huai, S. (2009). A theoretical study of hydrothermal stability of P-modified ZSM-5 zeolites. Science in China Series B: Chemistry, 52(3), 282-287.

Kaçar, B. (1984). Bitki Besleme, A.Ü Ziraat Fakültesi Yayınları, 899, 2. Baskı.

Kallo, D. (1995). Wastewater purification in Hungary using natural zeolites. Natural Zeolites >93 Ming, D.W. ve Mumpton, F.A., Eds., p. 341-350. International Committee on Natural Zeolites, Brockport, New York, USA.

Karaoğlu, M.H. ve Uğurlu, M. (2010). Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by vineyard pruning waste Fresenius Environmental Bulletin 19, 12b.3199-3208.

Karaoğlu, M.H. ve Uğurlu, M. (2011). Adsorption kinetics and desorption of methylene blue by NaOH-treated of prina, Asian Journal of Chemistry 23(6) 2577-2583.

Kasaie, M. ve Sohrabi, M. (2009). Kinetic Study on Methanol Dehydration to Dimethyl Ether Applying Clinoptilolite Zeolite as the Reaction Catalyst. *Journal of Mexican Chemical Society. 53(4),* 233-238.

Keskinkan, O., Göksu, M. Z. L., Yüceer, A., Başıbüyük, M., ve Forster,C. F. (2003). Heavy Metal Adsorption Characteristics of A Submerged Aquatic Plant (*Myriophyllum spicatum*). Process Biochem., 39(2): 179-183.

Knowlton, G.D., White, T.R., ve McKague, H.L. (1981). Thermal study of types of water associated with clinoptilolite. Clays ve Clay Minerals, 29(5), 403-411.

Korkuna, O., Leboda, R., Skubiszewska-Zieba, J., Vrublevska, T., Gunko, V.M., ve Ryczkowski, J. (2006). Structural ve physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite ve mordenite. Microporous ve Mesoporous Materials. 87, 243–254.

Li, Z., Burt, T., ve Bowman, R.S. (2000). Sorption of Ionizable Organic Solutes by Surfactant-modified Zeolite. Environmental Science ve Technology, 34, 3756-3760.

Lin, L., Lei, Z., Wang, L., Liu, X., Zhang, Y., Wan, C., Lee, D.J., ve Tay, J.H. (2013). Adsorption mechanisms of high-levels of ammonium onto natural ve NaCl-modified zeolites. Separation ve Purification Technology 103, 15–20.

Lisensky, G. (2013). Structure of montmorillonite. Online kaynak (http://mrsec.wisc.edu/Edetc/pmk/pages/montmorillonite.html). (Alıntı tarihi: 15.09.2013)

Macedo-Mirvea, M.G. ve Olguin, M.T. (2007). Arsenic sorption by modified clinoptilolite–heulveite rich tuffs. Journal of Incl Phenom Macrocycl Chem. 59:131–142.

MTA (2011). Türkiye Maden Yatakları Haritaları. Online kaynak (http://www.mta.gov.tr/v1.0/index.php?id=maden_yataklari&m=5). (Alıntı tarihi:10.05.2011)

MTA (2010). Manisa madenleri ve yatakları. Online kaynak (www.mta.gov.tr/v2.0/turkiye_maden/.../manisa_madenler.pdf) (Alıntı tarihi:15.04.2013)

Malamis, S. ve Katsou, E. (2013). A review on zinc ve nickel adsorption on natural ve modified zeolite, bentonite ve vermiculite: Examination of process parameters, kinetics ve isotherms. Journal of Hazardous Materials, 252– 253, 428– 461.

Malekpour, A., Edrisi, M., Hajialigol, S., ve Shirzadi, S. (2011). Solid phase extraction–inductively coupled plasma spectrometry for adsorption of Co(II) ve Ni(II) from radioactive wastewaters by natural ve modified zeolites. Journal od Radioanalytical Nuclear Chemistry 288, 663–669.

Margeta, K., Logar, N.Z., Siljeg, M., ve Farkas, A. (2013). Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective is Their Use By (Edited by Walid Elshorbagy ve Rezaul Kabir Chowdhury, ISBN 978-953-51-0928-0 "Water Treatment", book, Chapter 5, DOI: 10.5772/50738)

Mısırlıoğlu, Z., Canel, M., Kayacan, S., Sınağ, A., ve Acar, P. (2010). Metilen mavisinin işlem görmüş koklardaki adsorpsiyon davranışının incelenmesi. Ankara Üniv. BAP raporu: 20080705001.

Mozagawa, W. (2000). The influence of some heavy metals cations on the FTIR spectra of zeolites.Journal of molecular Structure. 555,299-304.

Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P., ve Verstraete, W. (2003). Removal of PCBs from wastewater using fly ash, Chemosphere, 53, 655-665.

Ong, S., Keng, P., Lee, W., Ha, S., ve Hung, Y. (2011). Dye waste treatment. Water, 3, 157-176.

Osmanlıoğlu, A.E. (2006). Treatment of radioactive liquid waste by sorption on natural zeolite in Turkey. Journal of Hazardous Materials, B137, 332–335

Özdemir, F. A. (2008). Atıksulardan boya giderimi için yeni bir yöntem. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi.

Özdemir, Ö. (2007). Modifiye edilmiş zeolit yataklı reaktörde tekstil endüstrisi boyahane atıksularından renk gideriminin araştırılması. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı. Doktora Tezi.

Özdemir, Y., Doğan, M., ve Alkan, M. (2006) Adsorption of cationic dyes from aqueous solutions by sepiolite. Microporous ve Mesoporous Materials, 96, 419–427.

Özmetin, E. (2009). İllit mineralinin yüzey elektrokinetik özelliklerinin belirlenmesi. CBÜ Soma Meslek Yüksekokulu Teknik Bilimler dergisi. 1(11), 1-12.

Pala, A. (2006). Doğal zeolitlerin atık suda kurşun gideriminde kullanılması. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı. Yüksek Lisans Tezi.

Pauling, L. (1930). The structure of some sodium ve calcium aluminosilicates .*Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* , 16 , 453.

Payra, P. ve Dutta, P.K. (2003). Zeolites: A Primer (Eds: Auerbach, S.M., Carrado, K.A. ve Dutta, P.K. Chapter 1 in Hvebook of zeolites science ve technology) Marcel Dekker Inc. New York, NY, USA.

Polatoğlu, İ. (2005). Chemical behaviour of clinoptilolite rich natural zeolite in aqueous medium. The Graduate School of Engineering ve Sciences of zmir Institute of Technology. Yüksek Lisans Tezi.

Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., ve Ahmad, A. (2010). Adsorption of Methylene Blue on low-cost adsorbents: A review. Journal of *Hazardous Mater*ials, *177*, 70-80.

Ross, P.J. (1996). Taguchi tecniques for quality engineering, McGrow – Hill International book company, ISBN 0-07-114663-6, 1-73.

Sakızcı, M. (2004). Doğal ve modifiye zeolitlerde su buharı adsorpsiyonu. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı. Doktora Tezi.

Sakızcı, M. ve Yörükoğulları, E. (2007). Gördes yöresi klinoptilolitinin (doğal ve modifiye) su buharı adsorpsiyonu. Eskisehir Osmangazi Üniversitesi Müh.Mim.Fak.Dergisi XX (1), 33-46.

Salinas-Hernandez, C., Diaz-Nava, M.C., ve Solache-Rios, M. (2012). Sorption ve Desorption of Red 5 ve Yellow 6 by a Fe-zeolitic tuff. Water, Air and Soil Pollution, 223, 4959-4968.

Sarıkaya, Y. (1997). Fizikokimya. Gazi Kitabevi. Ankara.

Sawyer, C. N., ve McCarty, P. L. (1978). Chemistry for Environmental Engineering. McGraw Hill Inc., Singapore, 519s.

Schick, J., Caullet, P., Paillaud, J.L., Patarin, J., ve Mangold-Callarec, C. (2010). Batch-wise nitrate removal from water on a surfactant-modified zeolite. Microporous ve Mesoporous Materials, 132, 395–400.

Shah, B.A., Mistry, C.B., ve Shah, A.V. (2013). Sequestration of Cu(II) ve Ni(II) from wastewater by synthesized zeolitic materials: Equilibrium, kinetics ve column Dynamics. Chemical Engineering Journal, 220, 172–184.

Singh, S., Verma, L.K., Sambi, S.S., ve Sharma, S.K. (2008). Adsorption Behaviour of Ni (II) from Water onto Zeolite X: Kinetics ve Equilibrium Studies. The World Congress on Engineering ve Computer Science, Ekim 22 - 24, San Francisco, CA, USA.

Skoog, D.A., Holler, F.J., ve Nieman, T.A. (2007). Enstrümantal Analiz İlkeleri, Çev. Ed.: Esma Kılıç, Hamza Yılmaz, Fitnat Köseoğlu, Bilim Yayıncılık, Ankara. I.Baskı - 940 Sayfa.

Şahan, A. (2007). Farmosetik maddelerin aktif çamur arıtma prosesinde abiyotik gideriminin incelenmesi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi.

Şirvancı, M. (1997). Kalite için deney tasarımı, Literatür yayınları.İstanbul, 110s.

Taffarel, S.R. ve Rubio, J. (2010). Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB. Minerals Engineering, 23, 771-779.

Taffarel, S.R. ve Rubio, J. (2009). On the removal of Mn^{2+} ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. Minerals Engineering, 22(4) 336-343.

Taramalı Elektron Mikroskobu (2012). SEM çalışma şeması. Online kaynak http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm. Alıntı tarihi: 12/12/2012.

Taylan, D. (2009). Taguchi deney tasarımı uygulaması. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı. Yüksek Lisans Tezi.

Taylor , W.H. (1930) The crystal structure of analcite ($NaAlSi_2O_6 \bullet H_2O$) .*Z. Kristallogr.* , **74** , 1 .

Top, A. (2001). Cation Exchange (Ag^+, Zn^{2+}, Cu^{2+}) Behavior of Natural Zeolites. İzmir Institute of Technology. Yüksek Lisans Tezi.

Torres-Perez, J., Solache-Ríos, M., ve Olguín, M. T. (2007). Sorption of Azo Dyes onto a Mexican Surfactant-Modified Clinoptilolite-Rich Tuff. Separation Science ve Technology, 42, 299–318.

Tümsek, F. ve Karabacakoğlu, B. (2012). Ni(II) İyonlarının Sulu Çözeltiden Granül Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonu. III. Fiziksel Kimya Günleri, 12-15 Temmuz, Burhaniye, Balıkesir.

Tünay, O. ve Kabdaşlı, I. (1996). Fiziksel Kimya, 1. baskı, İ.T.Ü. Yayınları, İstanbul, 168.

United States Geological Survey (2011). Mineral Commodity Summaries, Alıntı tarihi: 17.04.2013

Ünaldı, T. (1995). Bigadiç yöresi doğal zeolitinin iyon değiştirilmiş formlarının CO_2 adsorpsiyonu. Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı. Doktora Tezi.
Ünaldı, T. ve Yıldırım, B. (2009). Gördes yöresi doğal zeolitinin NH_4^+ formlarının incelenmesi. Anadolu Üniversitesi Journal of science ve technology. 10(2), 485-493.

Ünaldı, T., Orhun, Ö., ve Kadir, S. (2009). Physicochemical Characterization of Natural ve Na^+-, K^+-, Ca^{2+}- ve Mg^{2+}-modified Clinoptilolite from Gördes (Manisa, Turkey). Adsorption Science & Technology. 27(6), 615-631.

Vishwanath, A.A., Moti, J.S., Anil, K.S. (1974). Adsorption of nickel by lignite. Fuel, 53(1), 29-31.

Wang, S.B., Zhu, Z.H., (2006). Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution, Journal of Hazardous Materials 136**,** 946-952.

Wang, X., Özdemir, O., Hampton, M.A., Nguyen, A.V., ve Do, D.D. (2012). The effect of zeolite treatment by acids on sodium adsorption ration of coal seam gas water. Water Research, 46, 5247-5254.

Waranusantigul, P., Pokethitiyook, P., Kruatrachue, M., ve Upatham, E. S. (2003). Kinetics of Basic Dye (methylene blue) Biosorption by Giant Duckweed (*Spirodela polyrrhiza*). Environmental Pollution, 125: 385-392.

Wingenfelder, U., Nowack, B., Furrer, G., ve Schulin, R. (2005). Adsorption of Pb and Cd by amine-modified zeolite, Water Res., 39, 3287–3297.

Wolska, J. ve Bryjak, M. (2013). Methods for boron removal from aqueous solutions — A review. Desalination, 310, 18–24.

Yakıcı,S. (2013). Online kaynak. http://turkishnaturalzeolite.webs.com Alıntı Tarihi: 09/04/2013.

Yang, W.H. ve Tarng, Y.S. (1998). Design optimization of cutting parameters for turning operations based on the Taguchi Metod, Journal of Materials Processing Technology, 84, 123-130.

Yerlikaya, E. (2008). Atık Sulardan Nikel (II) ve Kurşun (II) iyonlarının Adsorpsiyon Metoduyla Uzaklaştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Yetgin, S. (2006). Investigation of fuel oxygenate adsorption on clinoptilolite rich natural zeolite. The Graduate School of Engineering ve Science of İzmir Institute of Technology. Yüksek Lisans Tezi.

Yılmaz, A. (2005). Gördes Klinoptilolitinin Doğal ve NH_4 formlarının domates yetiştiriciliğinde kullanımı. Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı. Yüksek Lisans Tezi.

Yılmaz, A.E., Boncukçuoğlu, R., Yılmaz, M.T., ve Kocakerim, M.M. (2005). Adsorption of boron from boron-containing wastewaters by ion exchange in a continuous reactor. Journal of Hazardous Materials B117, 221–226.

Zeolife (2013). Online kaynak (http://www.zeolife.co.uk/what%20is%20natural%20zeolite.htm) Alıntı tarihi: 15.04.2013.

Zhang, H., Yu, X., Chen, L., Jing, Y., ve Ge, Z. (2010). Study of ^{63}Ni adsorption on NKF-6 zeolite. Journal of Environmental Radioactivity, 101, 1061-1069.

Zhu, J.H., Yan, D., Xai, J.R., Ma, L.L., ve Shen, B. (2001). Attempt to adsorb N-nitrosamines in solution by use of zeolites. Chemosphere, 44, 949-956.

Zünbül, B. (2005). AAS, XRPD, SEM/EDS, ve FTIR Studies of the effect of Calcite ve Magnesite on the uptake of Pb^{2+} ve Zn^{2+} ions by Natural Kaolinite ve Clinoptilolite. The Graduate School of Engineering ve Science of İzmir Institute of Technology. Yüksek Lisans Tezi.