

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SEPIYOLİT KİLİNE KUVATERNER AMİN SURFAKTANLARININ  
ADSORBSİYONUNUN DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Deniz KARATAŞ**

**(505091104)**

**Anabilim Dalı : Cevher Hazırlama Mühendisliği**

**Programı : Cevher Hazırlama Mühendisliği**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet Sabri ÇELİK**

**Eş Danışman: Yrd. Doç. Adem TEKİN**

**HAZİRAN 2011**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SEPIYOLİT KİLİNE KUVATERNER AMİN SURFAKTANLARININ  
ADSORBSİYONUNUN DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Deniz KARATAŞ**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 06 Mayıs 2011**

**Tezin Savunulduğu Tarih : 08 Haziran 2011**

**Anabilim Dalı : Cevher Hazırlama Mühendisliği**

**Programı : Cevher Hazırlama Mühendisliği**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mehmet Sabri ÇELİK**

**Eş Danışman : Yrd. Doç. Dr. Adem TEKİN**

**Diğer Jüri Üyeleri : Prof Dr. Fatma ARSLAN**

**Prof Dr. Ayhan Ali SİRKECİ**

**Yrd. Doç. Dr. F. Aylin KONUKLAR**

**HAZİRAN 2011**





## **ÖNSÖZ**

Yapılan bu çalışmada bana hizmetini ve yardımını esirgemeyen tüm saygıdeğer bilim insanlarına, aileme ve isimsiz kahramanlara teşekkürü bir borç bilirim.

Mayıs 2011

Deniz KARATAŞ  
(Mühendis)



## İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER .....	v
KISALTMALAR .....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY .....	xv
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Sepiyolit Hakkında Genel Bilgiler .....	3
2.1.1 Tarihçesi, tanımı, oluşumu ve kristal yapısı .....	3
2.1.2 Mineralojik özellikleri.....	5
2.1.3 Fiziksel, kimyasal ve fiziko-kimyasal özellikleri .....	6
2.1.4 Reolojik özellikleri ve jelleşme mekanizması .....	11
2.1.5 Kullanım alanları.....	15
2.2 Adsorpsiyon Hakkında Genel Bilgiler .....	15
2.2.1 Adsorpsiyonun tanımı .....	15
2.2.2 Mineral yüzeyine reaktif adsorpsiyonunun genel esasları .....	17
2.2.3 Adsorpsiyonu denetleyen termodinamik esaslar.....	24
2.2.4 Adsorpsiyon yoğunluğunun tespitinde kullanılan analiz yöntemleri.....	26
3. MALZEME VE YÖNTEM .....	27
3.1 Sepiyolit Numunesinin Tanımı .....	27
3.1.1 TTB numunesinin mineralojik analiz sonuçları.....	28
3.1.2 Sepiyolitin termal analiz sonuçları.....	29
3.1.3 Fiziksel analiz sonuçları .....	30
3.1.4 Kimyasal analiz sonuçları .....	31
3.2 Yüzey Aktif Maddeler (surfaktan) .....	32
3.3 Deneysel Yöntemlerin Tanıtılması.....	33
3.3.1 Elektrokinetik özelliklerin tayini .....	33
3.3.2 Adsorpsiyon yoğunluğunun tayini .....	34
3.3.3 Kalibrasyon eğrisinin belirlenmesi .....	35
3.3.4 FT-IR spektrum analizleri .....	37
3.4 Teorik Çalışmalar Ve Yöntemler .....	38
3.5 Moleküller Arası Etkileşimler .....	40
3.6 Hesaplamalı Kimya Tekniklerine Genel Bir Bakış.....	41
3.6.1 Ab-initio yöntemler .....	44
3.6.1.1 Hartree-Fock metodu –HF .....	45
3.6.1.2 Post Hartree-Fock metodları .....	47
3.6.2 Møller-Plesset pertürbasyon teorisi .....	47
3.6.3 Yoğunluk fonksiyoneli teorisi.....	49
3.7 Baz Setleri .....	53
4. DENEYSEL VE TEORİK ÇALIŞMALARIN İRDELENMESİ .....	55



4.1 Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi .....	55
4.1.1 Deneysel olarak modifiye kilin üretilmesi .....	55
4.1.2 Zeta potansiyel ve iletkenlik ölçümleri .....	56
4.1.3 Sepiyolit yüzeyine TDEBAC, HDEBAC ve ODEBAC adsorpsiyonu ....	58
4.1.4 Sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon yoğunluğundaki değişim .....	63
4.2 Sepiyolit Üzerine Sürfaktan Adsorpsiyonunun Termodinamik Esasları.....	65
4.2.1 Adsorpsiyon modelinin belirlenmesi .....	66
4.3 Sürfaktan Adsorpsiyonunun Termodinamik Esasları.....	74
4.4 Sepiyolit Üzerine Sürfaktan Adsorpsiyonun FT-IR Spektrofotometrik Yöntemle İncelenmesi .....	91
4.5 Teorik Çalışmaların Analizi Ve Yorumlanması.....	98
4.5.1 Sürfaktanın modellenmesi.....	98
4.5.2 Sepiyolit ve sepiyolit-sürfaktan sistemlerin modellenmesi.....	101
4.5.3 Tünel-sürfaktan sistemlerinin modellenmesi ve yorumlanması.....	106
4.6 Teorik Ve Deneysel Spektrumlarının Karşılaştırılması .....	110
<b>5. SONUÇLAR .....</b>	<b>115</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>119</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>125</b>

## KISALTMALAR

<b>CC</b>	:Coupled Cluster Theory
<b>CI</b>	:Configuration-Interaction Theory
<b>MPN</b>	:Moeller-Plesset Perturbation Theory
<b>MET</b>	:Many Electron Theory
<b>RI</b>	:Resolution of Identity Integral Approximation
<b>SCS</b>	:Spin Component Scaling
<b>DFT</b>	:Density Functional Theory
<b>PES</b>	:Potential Energy Surface
<b>BSSE</b>	:Basis Set Superposition Error
<b>CP</b>	:Counterpoise Correction
<b>BET</b>	:Brunauer Emmett Teller metodu
<b>KDK</b>	:Kasyon değiştirme kapasitesi
<b>z.p.c</b>	:Zero point of charge (sıfır yk noktası, syn)
<b>FT-IR</b>	:Fourier transform infra-red
<b>XRD</b>	:X-Işını kırınımı
<b>SEM</b>	:Scanning electron microscopy (taramalı elektron mikroskobu)
<b>TTB</b>	:Türk Taciri Bölgesi sepiyolit numunesi
<b>TGA</b>	:Thermal Gravimetric Analysis (Termal Gravimetrik Analiz)
<b>DTA</b>	:Differential Thermal Analysis (Diferansiyel Termal Analiz)
<b>TDEBAC</b>	:Tetradecil dimetiletil benzil amonyum klorür
<b>ICP</b>	:Inductively Coupled Plasma Spectrometer
<b>PBE</b>	:Perdew, Burke ve Ernzerhof fonksiyoneli
<b>TZVP</b>	:l zeta valans polarizasyon (triple zeta valence polarisation)



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

<b>Çizelge 2.1</b> : Tabakalı sepiyolit (sanayî sepiyoliti) fiziksel özellikleri .....	7
<b>Çizelge 2.2</b> : Bazı lületaşı ve sepiyolit çeşitlerinin kimyasal bileşimleri. ....	9
<b>Çizelge 2.3</b> : Sepiyolit değişik adsorbatlar ile belirlenmiş yüzey alanı değerleri (Alvarez, 1984; Sabah, 1998). ....	11
<b>Çizelge 3.1</b> : Deneysel olarak kullanılan TTB sepiyolit numunesinin mineralojik sonuçları. ....	28
<b>Çizelge 3.2</b> : Deneyselerde kullanılan sepiyolitlerin kimyasal analizleri. ....	32
<b>Çizelge 3.3</b> : Sürfaktanlar ve genel özellikleri. ....	33
<b>Çizelge 3.4</b> : Sürfaktanların kalibrasyon veri kümeleri. ....	36
<b>Çizelge 4.1</b> : Deneysel çalışmalarda kullanılan stok çözelti derişimleri ve sürfaktan ve su miktarları .....	56
<b>Çizelge 4.2</b> : Modifiye kilin zeta potansiyel ve iletkenlik verileri .....	57
<b>Çizelge 4.3</b> : Sepiyolit-Kuvaterner amin sisteminde zincir uzunluğuna bağlı olara koluşan modifiye kilin adsorbsiyon yoğunlukları .....	60
<b>Çizelge 4.4</b> : Sürfaktanların farklı sıcaklıktaki langmuir sabitleri.....	69
<b>Çizelge 4.5</b> : Freundlich modeli sabitleri.....	73
<b>Çizelge 4.6</b> : Sürfaktan molekülünün Frumkin modeli sabitleri ve serbest adsorbsiyon enerjisi .....	77
<b>Çizelge 4.7</b> : Sürfaktan moleküllerinin Uyarlanmış Frumkin modeli sabitleri ve serbest adsorbsiyon enerjisi. ....	80
<b>Çizelge 4.8</b> : Sürfaktan moleküllerinin Langmuir sabitleri ve serbest adsorbsiyon enerjisi.....	83
<b>Çizelge 4.9</b> : Flory-Huggins modelinin uyarlanmasıyla elde edilen sabitler ve serbest adsorbsiyon enerjisi. ....	85
<b>Çizelge 4.10</b> : Hesaplanmış Serbest Adsorpsiyon Enerjisi ( $\Delta G_{ads}^{\circ}$ ) ve Yanal Etkileşim Katsayısı (a) verileri. ....	86
<b>Çizelge 4.11</b> : Sepiyolit üzerine TDEBAC, HDEBAC ve ODEBAC adsorpsiyonunun termodinamik fonksiyonları. ....	91
<b>Çizelge 4.12</b> : Kil minerallerinin genel titreşim türleri ve bölgeleri.....	92
<b>Çizelge 4.13</b> : TDEBAC sürfaktanının bağ uzunluk ve açıları .....	100
<b>Çizelge 4.14</b> : İncelenen dört sepiyolit-sürfaktan adsorpsiyon sisteminin TZVP/PBE seviyesinde elde edilen enerji değerleri(kJ/mol). ....	105
<b>Çizelge 4.15</b> : Tünel-sürfaktan sistemlerinin gaz ve su ortamında TZVP/PBE seviyesinde elde edilmiş enerji (kJ/mol) değerleri. ....	109
<b>Çizelge 4.16</b> : Teorik ve deneysel olarak saf sürfaktan, saf sepiyolit ve sürfaktan- sepiyolit sistemleri için elde edilen kızılötesi frekanslar.....	114



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1 : Sepiyolit kristalinin şematik görünüşü (Kuang, ve diğ., 2003).....	4
Şekil 2.2 : Tüvenan sepiyolit cevheri. ....	6
Şekil 2.3 : Sepiyolitin atomik örgüsü (Brauner and Preisinger, 1956).....	8
Şekil 2.4 : Sepiyolit tabakaları ve moleküler elek yapısı (Santaren, 1993). ....	10
Şekil 2.5 : Sepiyolitin yapısını teşkil eden liflerin şematik gösterimi .....	12
Şekil 2.6 : Açılmış bir sepiyolit demetinin SEM görüntüsü (Garcia ve diğ., 2011)..	13
Şekil 2.7 : Sepiyolit ve paligorskit'in fiber örgü yapısı ve atomik dizilimi (Brauner, Preisinger, 1956). ....	14
Şekil 2.8 : Sepiyolitin kullanım alanları (Sabah, Çelik,1998). ....	16
Şekil 2.9 : Değişik surfaktan konsantrasyonlarında moleküllerin yerleşim düzeni. .	19
Şekil 2.10 : Adsorban yüzeyde adsorplanan reaktif filmlerinin muhtemel yapısı.....	20
Şekil 2.11 : Katyonik yüzey aktif maddelerin belirli bir homolog serisinin adsorpsiyon izotermi (Schubert, 1986). ....	21
Şekil 2.12 : Zeta potansiyel, yüzey potansiyeli ilişkisi ve elektriksel çift tabaka. ....	23
Şekil 3.1 : Sepiyolit yapısının üç boyutlu görünümü .....	27
Şekil 3.2 : TTB numunesinin XRD analiz sonuçları. ....	28
Şekil 3.3 : TTB numunesinin TG-DTA analiz sonuçları (Can, 2008).....	29
Şekil 3.4 : Deneysel çalışmalarda kullanılan yüzey aktif madde. ....	32
Şekil 3.5 : Adsorpsiyon mekanizmasının genel akım şeması.....	34
Şekil 3.6 : Yüzey aktif maddelerinin (surfaktan) kalibrasyon eğrileri. ....	36
Şekil 3.7 : Teorik analizler sonucu elde edilen FT-IR spektrumları.....	39
Şekil 3.8 : Moleküller arası etkileşimlerin sınıflandırılması .....	40
Şekil 4.1 : Modifiye kilin zeta potansiyel eğrileri .....	58
Şekil 4.2 : Sepiyolit-kuvaterner sistemlerinin 25°C'deki adsorpsiyon izotermi ...	61
Şekil 4.3 : TDEBAC-sepiyolit (a) ve HDEBAC-sepiyolit (b) ve ...ODEBAC-sepiyolit (c) sistemlerinin farklı ortam sıcaklıklarında elde edilen adsorpsiyon izotermi. ....	64
Şekil 4.4 : TDEBAC-sepiyolit sistemi için 25 °C'deki deneysel verilerin Langmuir modeliyle hesaplanan verilerle karşılaştırması. ....	67
Şekil 4.5 : Sepiyolit-surfaktan (kuvaterner amin tuzu) sistemlerinde Langmuir modelleri .....	69
Şekil 4.6 : TDEBAC-sepiyolit sistemi için 25 °C'deki deneysel verilerin Freundlich modeliyle hesaplanan verilerle karşılaştırması. ....	71
Şekil 4.7 : Sepiyolit-surfaktan sistemlerinin Freundlich modelleri .....	73
Şekil 4.8 : Sepiyolit üzerine surfaktanların adsorpsiyon verilerinin Frumkin modeline uyarlanmasıyla elde edilen termodinamik bağıntılar. ....	77
Şekil 4.9 : Surfaktan-sepiyolit adsorpsiyon verilerinin Uyarlanmış Frumkin modeline uyarlanmasıyla elde edilen termodinamik bağıntılar. ....	79
Şekil 4.10 : Surfaktan-sepiyolit adsorpsiyon verilerinin Langmuir modeline uyarlanmasıyla elde edilen termodinamik bağıntılar. ....	82
Şekil 4.11 : Flory-Huggins modelinin uyarlanmasıyla elde edilen termodinamik bağıntılar.....	85

<b>Şekil 4.12</b> : Sepiyolit-ODEBAC sisteminde $\ln K'$ 'nin $1/T$ 'nin fonksiyonu olarak çizilen adsorpsiyon eğrileri. ....	88
<b>Şekil 4.13</b> : Deneyde kullanılan sepiyolit numunesinin infrared spektrumu. ....	92
<b>Şekil 4.14</b> : HDEBAC surfaktanının IR-spektrumu. ....	93
<b>Şekil 4.15</b> : Sepiyolit ve farklı konsantrasyondaki sepiyolit-surfaktan sistemlerinin infrared spektrumları. ....	95
<b>Şekil 4.16</b> : $3 \times 10^{-2}$ M konsantrasyondaki sepiyolit-surfaktan sisteminin FT-IR spektrumu. ....	96
<b>Şekil 4.17</b> : TDEBAC surfaktanında klor atomlarının alabileceği konumlar (a) A ve C, (b) B ve (c) D yapısı olarak gösterilmiştir. ....	99
<b>Şekil 4.18</b> : Adsorpsiyon hesaplamalarında kullanılan SEP1 sepiyolit kümesinin sulu ortamda TZVP/PBE seviyesinde optimize edilmiş hali a) yandan görünümü ve b) üstten görünümü. ....	102
<b>Şekil 4.19</b> : Adsorpsiyon hesaplamalarında kullanılan SEP2 sepiyolit kümesinin sulu ortamda TZVP/PBE seviyesinde optimize edilmiş hali a) yandan görünümü ve b) üstten görünümü. ....	102
<b>Şekil 4.20</b> : TZVP/PBE seviyesinde yapısal optimizasyon ile elde edilmiş sepiyolit bazal yüzeyine adsorbe olmuş surfaktan. ADS1 ve ADS3 sistemleri sırasıyla 84 ve 107 atom içermektedir. ....	103
<b>Şekil 4.21</b> : TZVP/PBE seviyesinde yapısal optimizasyon ile elde edilmiş sepiyolit yan yüzeyine adsorbe olmuş surfaktan. ADS2 ve ADS4 sistemleri sırasıyla 84 ve 107 atom içermektedir. ....	104
<b>Şekil 4.22</b> : TZVP/PBE teorik seviyesindeki tünel2-surfaktan sisteminin yapısal optimizasyon için kullanılan modelin ilk hali, üstteki önden, alttaki üstten görünüm. ....	107
<b>Şekil 4.23</b> : TZVP/PBE teorik seviyesinde optimize edilmiş tünel2-surfaktan sistemi. ....	107
<b>Şekil 4.24</b> : Kristal sulara ilaveten sekiz zeolitik su molekülü içeren Tünel1-surfaktan sisteminin TZVP/PBE seviyesinde elde edilmiş yapısı. ....	110
<b>Şekil 4.25</b> : Sepiyolit yapısında karbonatın etkisi, soldaki ilk durum, sağdaki optimize olmuş son durumu temsil etmektedir. ....	112

# SEPIYOLİT KİLİNE KUVATERNER AMİN SURFAKTANLARININ ADSORPSİYONUNUN DENEYSEL VE TEORİK OLARAK İNCELENMESİ

## ÖZET

Bu tez çalışması kapsamında, deneysel olarak elde edilen adsorbsiyon sonuçları ile hesaplamalı kimya yöntemleri kullanılarak bulunan sonuçlar karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

Sepiyolit,  $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  formülü ile ifade edilen, fillosilikatler grubuna ait, magnezyum hidrosilikattan ibaret doğal bir kil mineralidir. Tetrahedral ve oktahedral düzenlenmiş oksitlerin istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif eksenine boyunca uzanan kanal boşluklarına sahiptir.

Zincir boyuna bağlı olarak benzen grubu içeren 14, 16 ve 18 karbonlu kuvaterner aminlerin – 150 µm boyutlu ham sepiyolit üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Her bir yüzey aktif madde (YAM) için katı oranı, pH ve kıvam süresine bağlı olarak adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Katı miktarı ve kıvam süresi belirlendikten sonra doğal pH ve 25 °C sıcaklıkta ilk YAM konsantrasyonuna bağlı olarak adsorpsiyon izotermi, ardından da her bir YAM için 40 ve 60 °C’de adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir. Elde edilen adsorpsiyon verileri Langmuir ve Frumkin dahil olmak üzere dört adsorpsiyon modeline uyarlanmış ve uyumluluk dereceleri irdelenmiştir. Bu modeller kullanılarak serbest adsorpsiyon enerjisi ve adsorpsiyon ısıları hesaplanmış, hesaplanmış bu değerler vasıtası ile adsorpsiyon mekanizmasının tipi belirlenmiştir. Önerilen mekanizmanın doğruluğu zeta potansiyel sonuçları ışığında irdelenmiştir.

Deneysel olarak elde ettiğimiz sepiyolit, kuvaterner amin tuzu ve sepiyolit-kuvaterner amin tuzlarına ait FT-IR spektrumları, teorik olarak hesaplananlarla karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmaları yapabilmek için ilk olarak kuvaterner amin tuzunun sepiyolit kiline adsorbe olabileceği konumlar tespit edilmiştir. Tüm olasılıkları deneme yerine, en önemli olabilecek konfigürasyonlar kimyasal sezgiyi de kullanarak belirlenmiştir. Hem kuvaterner amin tuzunun hem de sepiyolitin çok fazla sayıda atom içermesi nedeniyle, iki sistem de adsorbsiyon olgusunu incelemeye imkan verecek ölçüde küçültülmüştür. Teorik çalışma kapsamında, TZVP/PBE teorik seviyede toplam optimizasyon enerji hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Burdan elde edilen optimal yapılar kullanılarak ikinci seviyede Moller Plesset Pertürbasyon (MP2) ve SCS-MP2 seviyede bağlanma enerji hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Deneysel ve teorik sonuçlar ışığında kuvaterner aminlerin sepiyolit yüzeyine adsorpsiyon mekanizması irdelenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Sepiyolit, adsorpsiyon, FT-IR, YFT, YAM, zeta, amin.





# **EXPERIMENTAL AND THEORITICAL INVESTIGATION OF QUATERNARY AMINE SURFAKTANT ADSORPTION ONTO SEPIOLITE CLAY**

## **SUMMARY**

In this thesis, the results of adsorption experiments were compared with the results of computational chemistry.

Sepiolite, expressed by the formula of  $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , belongs to the group of phyllosilicate minerals. It is a natural clay mineral consisting of magnesium hydrosilicate. Tetrahedral and octahedral layers arranged in a fibrous structure of the oxides are formed as a result of stacking and fiber axis is along the channels.

Adsorption of benzene ring containing quaternary amines with the chain length of 14, 16 and 18-carbons on  $\sim 150 \mu\text{m}$  raw sepiolite was investigated. Each surface active agent (SAA) was tested as a function of solids concentration, conditioning time, pH and viscosity. After determining the solids concentration and optimum conditioning time, the tests were continued at the natural pH and  $25^\circ\text{C}$  at various surfactant concentrations. Adsorption isotherms of the surfactants were then constructed at  $40$  and  $60^\circ\text{C}$ . Adsorption data obtained from the Langmuir and Frumkin models were fit to the experimental data to find their compatibility. These models were used to calculate the heat of adsorption from which the type of adsorption whether it is chemical or physical was established along with the adsorption mechanism. Zeta potential results were also interpreted in the light of the proposed mechanisms.

In this study, the adsorption sites of quaternary amine salt on sepiolite were investigated using both experimental and theoretical techniques. In this respect, experimental IR spectra of sepiolite, quaternary amine salt and sepiolite-quaternary amine salt complex were compared to the outcome of the theoretical findings. To be able to perform such a comparison, first possible adsorption positions of quaternary amine salt onto the sepiolite was located (Since it is not possible trying all possibilities, the most important adsorption sites have been determined also using the chemical intuition). Since both of quaternary amine salt and sepiolite contain many atoms, these two systems were modelled by taking a representative portion of the real systems. To study the adsorption phenomena, all systems considered in this study were relaxed at the TZVP/PBE level of theory. This is followed by the binding energy calculations performed at the MP2 and SCS-MP2 levels.

Keywords: Sepiolite, adsorption, FT-IR, DFT, SAA, zeta, amine.



## 1. GİRİŞ

Sepiyolit,  $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  formülü ile ifade edilen, fillosilikatler grubuna ait, magnezyum hidrosilikatten ibaret doğal bir kil mineralidir. Tetrahedral ve oktahedral düzenlenmiş oksitlerin istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif eksenini boyunca uzanan kanal boşluklarına sahiptir. Tabiatta ortorombik yapıda kristallenen sepiyolit, iki değişik şekilde oluşmaktadır. Bunlardan birisi, amorf, kompakt halde ve masif yumrular şeklinde oluşan ve günümüzde lületaşı olarak adlandırılan  *$\alpha$ -sepiyolit*; bir diğeri ise, küçük, yassı ve yuvarlak partiküller veya amorf agregalar halinde çökelen ve günümüzde sanayi sepiyoliti olarak bilinen  *$\beta$ -sepiyolit*'dir.

Günümüzde sepiyolit, yüksek yüzey alanı, lifsi yapısı, porozitesi, kristal morfolojisi ve kompozisyonu, yüzey aktivitesi, düşük konsantrasyonlarda yüksek viskoziteli duraylı süspansiyonlar oluşturması vs. gibi teknolojik uygulamalara baz teşkil eden sorptif, katalitik ve reolojik özelliklerinden dolayı sayısız kullanım alanına sahip bulunmaktadır. Hem ısı hem de asitle muameleleri, sepiyolit'in yüzey özelliklerini ve porozitesini değiştirebilir.

Gelişmekte olan ülkemiz madenciliği için yeni bir umut ışığı olma yolunda olan sepiyolit, ilaç sanayiinden seramik sektörüne, tarım sektöründen hayvan ve besicilik sektörüne, katalitik uygulamalardan lif takviyeli çimento üretimine, kauçuk sanayiinden biyoreaktörlere, endüstriyel atık suların arıtılmasından atık baca gazlarının temizlenmesine vb. gibi çok geniş bir yelpazede kullanım alanı bularak, geç de olsa geleneksel endüstriyel mineraller arasında layık olduğu yeri almıştır. Maden Tetkik Arama Enstitüsü (M.T.A)'nın değişik projeler kapsamında yaptığı çalışmalarda, İspanya'dan sonra dünyanın en büyük sepiyolit rezervlerinin Türkiye'de olduğu belirlenmiş ve Türk sepiyolitinin, yüksek kalitesi ve kanserojen etkisinin olmaması nedeniyle, emsallerine nazaran daha avantajlı olduğu belirtilmiştir.

Bu alışmada Türk Taciri bölgesinden alınan sepiyolitın katyonik yüzey aktif maddelerden uzun zincirli aminleri tutabilme yeteneği hem deneysel hem de teorik olarak incelenmiş ve elde edilen deneysel ve teorik sonuçlar karşılaştırılmıştır.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Sepiyolit Hakkında Genel Bilgiler

#### 2.1.1 Tarihçesi, tanımı, oluşumu ve kristal yapısı

Sepiyolit, oldukça uzun bir süreden beri değişik isimlerle nitelendirildikten sonra nihayet Glocker (1847), sepiyoliti mineralojik anlamda ilk defa tanımlamış, hafif ve gözenekli yapısından dolayı mürekkep balığı anlamında, Yunanca ( $\sigma \eta \pi \iota \omega$ ) kelimesinden türetilen, sepiyolit terimini benimsemiştir. 1908-1913 yılları arasında Fersman, uzun lif demetleri şeklinde  $\alpha$ -sepiyolit ve tabakalı pulsu bir yapı gösteren  $\beta$ -sepiyolit adı altında, iki değişik sepiyolit tipi tanımlamıştır.

Günümüzde sanayi sepiyoliti olarak bilinen ve süs eşyası yapımına uygun olmayan  $\beta$ -sepiyolit, tabakalı bir sepiyolit türü olarak sedimanter oluşumu, bileşimi, özellikleri ve kullanım alanları itibarıyla  $\alpha$ -sepiyolit'ten (lületaşı) ayrılır. Bu tip sepiyolit türüne daha çok Eskişehir'in Sivrihisar ve Yunussemre yöreleri başta olmak üzere Çanakkale, Bursa, Kütahya ve Isparta yörelerinde rastlanılmaktadır. Lületaşı ise yine Eskişehir yöresinde ve Konya-Yunak civarlarında yataklanma göstermiştir. Sepiyolit, bir kısmı hidrotermal bir kısmı da yüzey ayrışması ile ortaya çıkan bir ayrışma ürünüdür. Daha ziyade, serpantinlerin ayrışması ile ortaya çıkan ikincil bir mineral olup oluşumu özel şartlar gerektirir.

Sepiyolit, magnezyum hidrosilikat ( $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{48}\text{H}_2\text{O}$ ) bileşiminde (Nagy ve Bradley, 1955) doğal bir tabakalı silikat mineralidir. Grim ve Degens'e göre kristal yapısı zincir şeklinde olan kil mineralleri içerisinde, Bates ve Daer-Howie-Zussman'a göre ise Attapulgit (Paligorskit)-Sepiyolit grubu kil mineralleri içerisinde sınıflandırılır. Tetrahedral ve oktahedral düzenlenmiş oksitlerin istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir.



Değişik kimyasal konumlarda olmak üzere, sepiyolit yapılarında mevcut dört çeşit su molekülü tanımlanmıştır. Bunlar:

- **Higroskopik su** (Kaba nem): Sepiyolit yüzeyine adsorplanmış su molekülüdür.
- **Zeolitik su**: Kendi aralarında ve bağlı su molekülleri ile hidrojen bağı yaparak kanal içlerinde veya yüzeyde yerleşmiş su molekülüdür.
- **Bağlı su** (Kristal suyu): Talk benzeri zincirlerin kenarlarında bulunan ve yapıdaki oktahedral tabakanın uç magnezyum koordinasyonunda yer alan su molekülüdür.
- **Hidroksil suyu** (Bünye suyu): Yapıdaki oktahedral tabakanın ortasında magnezyum koordinasyonunda yer alan hidroksil gruplarının bozunması sonucu oluşan su molekülüdür (Sabah,1998).

### 2.1.2 Mineralojik özellikleri

Sedimanter tabakalar halinde çökelen sepiyolitler, genellikle toprağımsı, ince taneli ve kaygan görünümlüdür. Bu tip kayaçlarda, bileşimdeki sepiyolit minerali oranı %90'ların üzerindedir. Sepiyolite eşlik eden aksesuar mineraller ise genelde dolomit ve smektit grubu killer ile manyezit, paligorskit ve detritik minerallerdir. Bunların haricinde kil dışı karbonat mineralleri, kuvars, feldspat ve fosfat içeren minerallere de sepiyolit içerisinde rastlamak mümkündür. Ayrıca, sepiyolite koyu renk veren organik maddeler de hemen her zaman çeşitli oranlarda bileşimde yer alabilmektedir. Ancak bu oran genellikle %10'un altındadır. Masif yapıları sepiyolitlerde ise gerek intraklastlar, gerekse hamur maddesi sepiyolit mineralinden meydana gelmiştir.

Genellikle organik madde içermeyen bu tipteki sepiyolit içeriği %90'dan fazladır. Dolomitli sepiyolitler çoğunlukla %50 ve daha fazla oranlarda sepiyolit içerirler. Sepiyolit dışındaki başlıca bileşen, dolomit mineralidir; yer yer değişik oranlarda illit, detritik kuvars ve volkanik cam da bulunur. Sepiyolit içeriğinin %50'nin altına düştüğü durumlarda, malzeme sepiyolitli dolomit niteliğini kazanır. Ancak, ana sepiyolit seviyesindeki malzemede sepiyolit hemen her zaman %10 ve daha fazla oranlarda bileşimde yer alır (Yeniyol, 1992).



### 2.1.3 Fiziksel, kimyasal ve fiziko-kimyasal özellikleri

Sepiyolit, doğada genellikle beyaz, krem, gri veya pembenin yanı sıra organik madde içeriğine bağlı olarak koyu kahverengi ve siyahımsı olarak da (Sivrihisar güneyindeki Neojen havzasındaki bazı türlerde olduğu gibi) bulunabilmektedir. Ampandrandawa (Madagaskar) ve Çin sepiyolitleri gibi bazı uzun lifsi formlar ise krizotil benzeri beyaz ve açık sarı renklidir.

Sedimanter oluşumlu, uzun lif demetleri şeklinde bulunan  $\alpha$ -sepiyolit (tabakalı sepiyolit) lif uzunluğu 100 Å - 3 ile 5µm, genişliği 100-300 Å ve kalınlığı 50-100 Å arasında değişebilmektedir. Bununla birlikte bu liflerin uzunlukları standart olmayıp, dünyanın pek çok yerinde farklı uzunluklara sahip sepiyolitler bulunmaktadır. Örneğin Çin ve Ampandrandawa (Madagaskar) sepiyolitlerinin lif uzunluğu bir kaç milimetre hatta santimetreye varmaktadır. Vallecas (İspanya) sepiyolitinin lif boyutları ise 8000 × 250 × 40 Å'dur (Jones ve Galan, 1988). Polatlı (Ankara) güneyindeki Türktaciri bölgesinden alınan orijinal kahverengi sepiyolit lif uzunluğu da 5-10µm olarak belirlenmiştir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 : Tüvenan sepiyolit cevheri.

Sepiyolit, gözenekli (poroz) bir yapıya sahiptir ve ortalama mikropor çapı 15 Å, mezopor yarıçapı ise 15-45 Å arasında değişmektedir. Yoğunluğu 2-2.5 g/cm<sup>3</sup> arasında olup monoklinik veya psödorombusal sistemde kristallenir. Mohs sertliği 2-2.5 civarında ve ortalama kırılma indeksi ise 1.50'dir (negatif biaksiyal optik işaret verir). Nemli olduğunda tırnakla çizilebilmekte ve dile dokundurduğunda yapışmaktadır Sepiyolitin sahip olduğu fiziksel özellikler, Çizelge 2.1' de topluca verilmiştir.

**Çizelge 2.1 :** Tabakalı sepiyolit (sanayî sepiyoliti) fiziksel özellikleri

Yapı	Lifsi, toprağımsı
Görünüm	Kaygan
Renk	Beyaz, krem, kahverengi, gri veya pembe, açık sarı
Lif boyutları	Uzunluk 100 Å–3 ile 5 µm
	Genişlik 100–300
	Kalınlık 50–100 Å
Gözenek boyutları	
Mikropor çapı	15 Å
Mezopor yarıçapı	15–45 Å
Yoğunluk	2-2.5 g/cm <sup>3</sup>
Sertlik (Mohs'a göre)	2-2.5
Kırılma indeksi	1.50
Kuruma sıcaklığı	40°C
Erime sıcaklığı	1400–1450°C

Sepiyolitin kimyasal yapısının belirlenmesi için yapılan çalışmaların kronolojisi, Wiegleb (1784)'in Türkiye'den gelen ve lületaşından yapılmış olan bir pipo'nun kimyasal analizini yapmaya teşebbüs etmesiyle başlamıştır.

Aynı yüzyılın sonlarına doğru Klaproth (1794), Eskişehir yöresi sepiyolitinin kimyasal analizini daha doğru bir şekilde yapmayı başarmıştır. Hücre formülü ise, 1950'li yıllarda Nagy ve Bradley (1955) ile Brauner ve Preisinger (1956) tarafından;

$(\text{Si}_{12})(\text{Mg}_9)\text{O}_{30}(\text{OH}_6)(\text{OH}_2)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Nagy ve Bradley (1955) ve

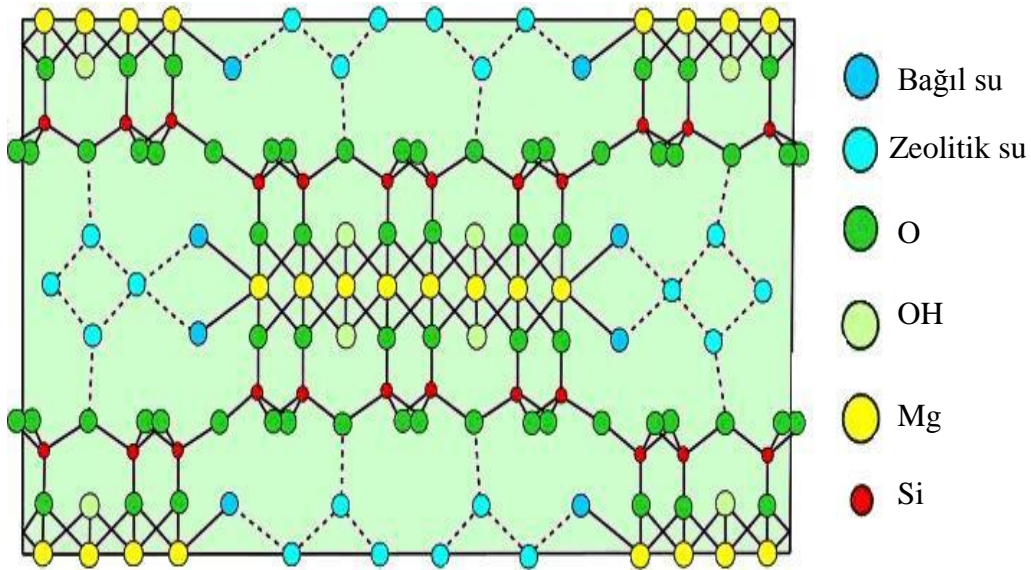
$(\text{Si}_{12})(\text{Mg}_8)\text{O}_{30}(\text{OH}_6)(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  Brauner ve Preisinger (1956) olarak tanımlanmıştır.

İlgili formüllerden de anlaşılacağı üzere, Nagy ve Bradley'in analiz sonuçlarına göre Mg kationunun yaklaşık 9'u oktahedrali doldurken, Brauner ve Preisinger modeline göre 8 pozisyon doldurulmaktadır (Weaver ve Pollard, 1973).

Her ne kadar magnezyum sepiyolit en yaygın bir tür olsa da bunun diğer türleri de belirlenmiştir (Rogers ve diğ.,1956). Oktahedral pozisyonların %19' unun  $Al^{+3}$  ile doldurulmuş bulunduğu alüminyumlu sepiyolit tanımlamışlardır (Weaver ve Pollard,1973). Ksilotil'de (demir-sepiyolit)  $Si^{+4}$ 'ün bir kısmı  $Fe^{+3}$  ile yer değiştirmiştir. Bu esnada oluşan elektriksel yük kaybı  $Mg^{+2}$ 'nin bir kısmının tetrahedral tabakadaki  $Fe^{+3}$  ile yer değiştirmesiyle dengelenmektedir (Alvarez, 1984; Caillere ve diğ., 1948).

Nikelli sepiyolit veya falkondoit ise, oktahedral tabakada %9,78  $NiO_2$  içermektedir. Ayrıca sodyumlu sepiyolit olan laflinit de ilk olarak Fahey ve Axelrod (1948) tarafından tanımlanmıştır. Echle (1978), laflinitte, sepiyolit yapısındaki genel Mg'nin yerini yapının kanalları içindeki suda bulunan 2  $Na^+$  iyonunun aldığını göstermiştir. Fahey ve diğ. (1960), yaptıkları X-Ray analizlerinde laflinitin sepiyolite çok benzediğini tesbit etmişlerdir. Sepiyolit atomik görüntüsü Şekil 2.3'te gösterilmektedir (Brauner and Preisinger, 1956).

Türkiye'de şimdiye kadar tanımlanmış farklı türler; Eskişehir-Mihalıççık-Killik mevkiindeki laflinit ile Ankara-Bey pazarı-Karaşar ve Uşakgöl Yaylası mevkiindeki Al-Fe sepiyolit oluşumlarıdır (İrkeç, 1995).



Şekil 2.3 : Sepiyolit atomik örgüsü (Brauner and Preisinger, 1956).

Teorik olarak saf bir sepiyolitte SiO<sub>2</sub>/MgO oranı 2,33 olup, %55,60 SiO<sub>2</sub> ve %24,99 MgO bulunduğu kabul edilmektedir. Ancak bu değerler, susuz bazda %61,70 SiO<sub>2</sub> ve %27,60 MgO, genelde ise %53,90±1,9 SiO<sub>2</sub> ve %21–25 MgO arasında değişmektedir.

Sorptif davranışı ve yüzey alanı gibi doğrudan mikro yapısıyla ve jeoteknik özellikleriyle ilişkili olan fiziko-kimyasal özellikler ise, sepiyolitın değişik çevre şartları altındaki davranışlarının tahmininde önemli bir rol oynamakta ve teknolojik uygulamalardaki yerini belirlemektedir.

Sepiyolit, kendine has yapısı itibarıyla son derece yüksek bir sorpsiyon özelliğine sahiptir ve kendi ağırlığının 200–250 katı kadar su tutabilir. Ancak 300°C'nin üzerine ısıtıldığında yapısal değişikliklere ve gözeneklerin tahrip olmasına bağlı olarak sorpsiyon kapasitesi azalır.

Sepiyolit ayrıca, su ve amonyum gibi polar moleküllerin yanı sıra polar olmayan bileşikleri ve nispeten daha az miktarda metil ve etil alkollerini de adsorplayabilmektedir. Ancak polar olmayan bileşiklerin adsorpsiyonu dış yüzeylerle sınırlı olup tutulan molekülün boyutuna ve şekline bağlıdır.

Ülkemizdeki bazı lületaşı ve sedimanter sepiyolitler ile dünyadaki bazı sepiyolitlerin kimyasal bileşimleri Çizelge 2.2'de verilmiştir.

**Çizelge 2.2 :** Bazı lületaşı ve sepiyolit çeşitlerinin kimyasal bileşimleri.

Bileşim	Lületaşı	Lületaşı	Sedimanter sepiyolit (Sanayi sepiyoliti)				Hidrotermal Sepiyolit	Alüminyumlu Sepiyolit	Lafinit	
(%)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
SiO <sub>2</sub>	52,90	54,02	53,70	55,97	60,60	52,05	52,50	57,00	52,43	50,80
MgO	25,89	23,13	23,31	22,81	22,45	23,74	21,31	10,10	15,08	16,18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,27	0,19	1,15	1,56	1,73	1,03	0,60	8,50	7,05	0,66
Na <sub>2</sub> O	-	0,02	0,67	0,12	0,16	-	-	3,70	-	8,16
K <sub>2</sub> O	-	0,02	0,61	0,27	0,58	-	-	1,20	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	0,51	0,64	0,77	0,62	0,04	2,99	2,0	2,24	1,05
FeO	-	-	0,02	-	-	0,01	0,70	-	2,40	1,51
MnO	-	-	-	0,02	-	-	-	0,20	-	-
TiO <sub>2</sub>	-	-	-	0,12	-	-	-	0,30	-	-
CaO	0,01	0,06	0,03	0,57	0,40	0,51	0,47	2,00	-	0,12
A.Z.	20,55	21,63	19,59	17,75	13,22	21,71	21,27	13,35	19,97	22,60

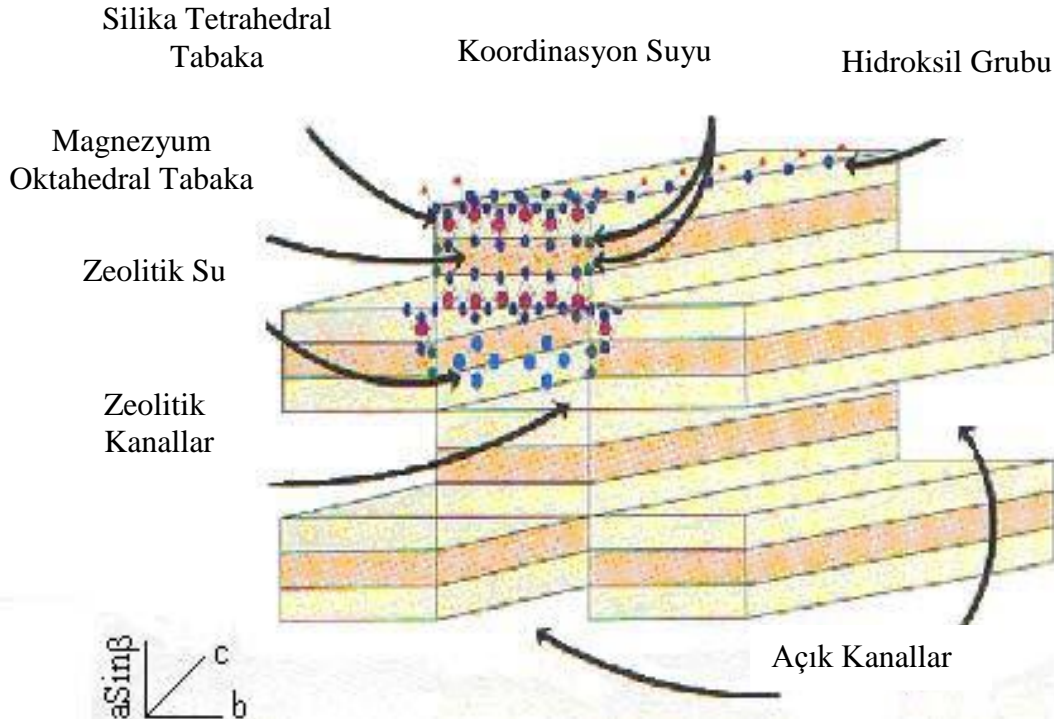
1. Eskişehir-Sepetçi (Sarıkaya ve diğ. , 1985); 2. Konya-Yunak (Yeniyoğlu ve Öztunalı, 1985); 3. Konya (Stoessel ve Hay,1978); 4. Eskişehir-Sivrihisar (ITIT, 1993); 5. İspanya-Vallecas (Singer ve Gallan, 1984); 6. Japonya-Kuzuu District (İmsi ve diğ. , 1969); 7. Madagaskar (Caillere, 1951); 8. Bolu-Kıbrısık (İrkeç, 1992); 9. Avustralya-Tintinara (Rogers ve diğ. , 1956); 10. USA-Wyoming (Fahey ve diğ. , 1960).

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

Tetrahedral silika tabakasındaki oksijen atomları: Bu minerallerin tetrahedral tabakalarındaki düşük izomorf değişim derecelerinden dolayı oksijen atomları zayıf elektron taşıyıcısıdır ve bunların adsorbe türlerle etkileşimi de zayıf olacaktır.

Yapıdaki zincirlerin kenarlarında magnezyum iyonları ile koordine olmuş su molekülleri (her  $Mg^{+2}$  iyonu için iki  $H_2O$ -molekülü): Bunlar, sorplanan türlerle hidrojen bağları oluşturabilir.

Lif eksenini boyunca uzanan Si-OH grupları: Bunlar tetrahedral tabakanın dış yüzeylerinde Si-O-Si bağlarının kırılması sonucu oluşurlar. Söz konusu kırılmadan doğan artık yük, bir proton veya bir hidroksil molekülü ile bağlanarak dengelenir. Bu gruplar, lif eksenini boyunca 5 Å aralıklarla dizilim gösterir ve bunların sıklığı, kristalin doğal yapısı ile liflerin boyutları ile ilişkilidir. Bu Si-OH grupları, sepiyolit dış yüzeyinde adsorplanan moleküllerle etkileşime girebilir ve belirli organik reaktifler ile kovalent bağ oluşturma yeteneğine sahiptir. Şekil 2.4'te sepiyolit tabakaları ve elek yapısı şematize edilmektedir.



Şekil 2.4 : Sepiyolit tabakaları ve moleküler elek yapısı (Santaren, 1993).

Sepiyolitın tanımlanmış yapısal modeli dikkate alındığında, kristal yapılarındaki süreksizliklere bağlı kanalların  $3,6 \times 10,6 \text{ \AA}$ 'lık bir kesiti için belirlenen yüzey alanı, yaklaşık olarak  $800\text{--}900 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dır. Teorik olarak bunun  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 'ı dış yüzey,  $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 'ı da iç yüzey alanıdır. Ancak yüzey alanı ölçümleri, kullanılan adsorbatın kristal içi kanallara nüfus edebilen moleküler kapasitesine, molekül boyutuna, polaritesine ve cinsine göre ve ölçüm metoduna göre önemli farklılıklar göstermektedir. Çizelge 2.3'te sepiyolitın değişik adsorbatlar ile belirlenmiş yüzey alanı değerleri bulunmaktadır.

**Çizelge 2.3 :** Sepiyolitın değişik adsorbatlar ile belirlenmiş yüzey alanı değerleri (Alvarez, 1984; Sabah, 1998).

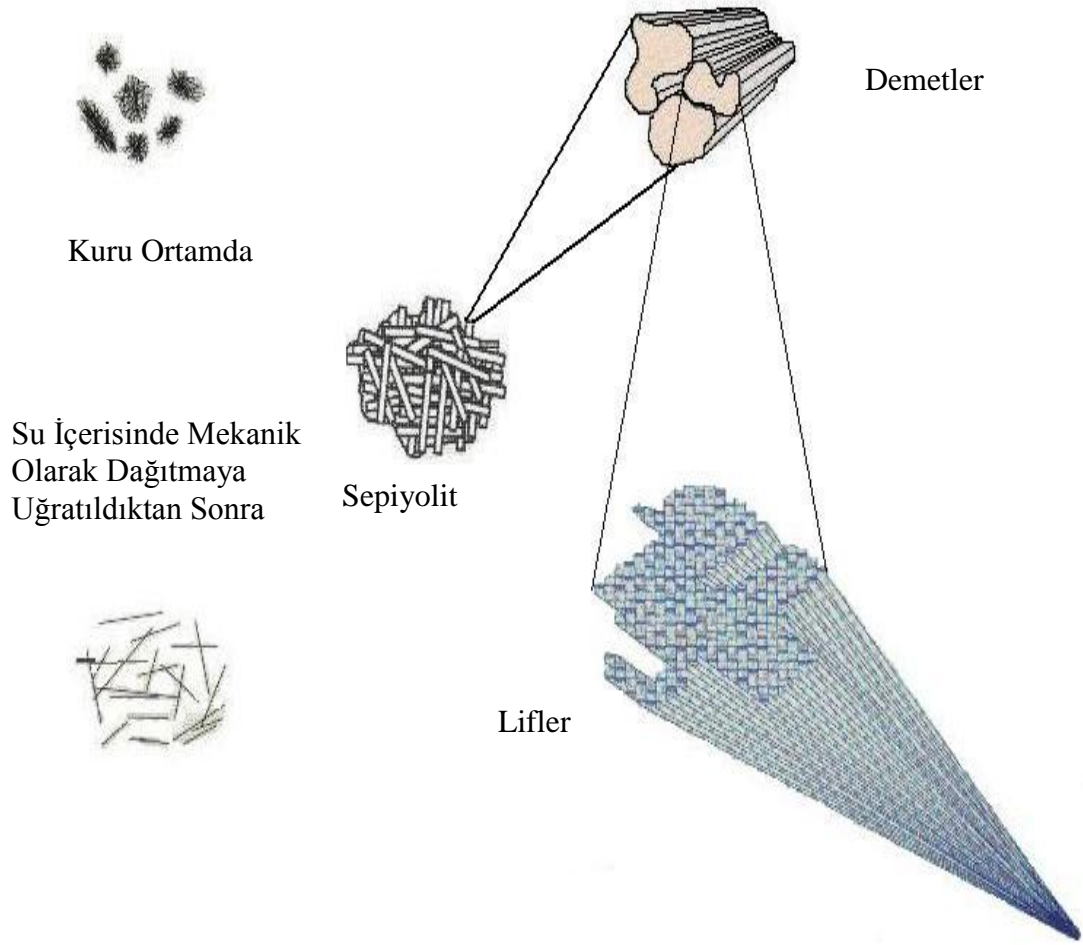
Yüzey Alanı ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Adsorbat (gaz veya sıvı)
60	Setilpiridinyum bromür
275	Pridin
276	BET
330	Hekzan
470	Etilen glikol

#### 2.1.4 Reolojik özellikleri ve jelleşme mekanizması

İzometrik olmayan mineral yapısının yanı sıra bünyesindeki serbest katyonların miktarı ve yüzey özellikleri sepiyolitın reolojik davranışında önemli rol oynamaktadır. Sayısız büyüklükte iğne şekilli demetlerden oluşan sepiyolit mineralleri (Şekil 2.5) düşük katyon değişim kapasitesi ve zincir tipi yapısı nedeniyle su içerisinde şişme göstermez.

Ancak, iğne şekilli olan bu demetler bir mekanik karıştırma işlemiyle suda dağıtmaya tabi tutulursa birçok tanecik bu demetlerden ayrılarak serbest hale gelir ve diğer serbest taneciklerle üç boyutlu bir ağ yapısı oluşturarak ortamdaki suyu hapseder ve viskoz bir yapı kazanır.

Sürekli ve daha yoğun bir mekanik karıştırma ise demetlerin boyut ve sayısını azaltarak serbest tanecik sayısının daha da artmasına ve daha karmaşık rijit ağ oluşumuna neden olur; bu da viskoziteyi daha fazla artırıcı bir etkiye neden olur. Böylece, daha fazla su tanecikler arasında ve iç ve dış yüzeylerinde adsorplanarak tutulmuş olur.



**Şekil 2.5 :** Sepiyolit yapısını teşkil eden liflerin şematik gösterimi

Su içerisinde mekanik olarak dağıtmaya uğratılmış olan sepiyolit partikülleri, birbirlerini desteklemek suretiyle çökmeyi engellemektedir (Santaren, 1993; Simonton ve diğ., 1988). Oluşan ağ yapı, parçacıklar arası farklı kuvvetlerle (silanol grupları arasında van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağı) bir arada tutulmaktadır.

Sepiyolit, bu özelliğinden dolayı süspansiyon ajanı olarak kullanılmaktadır. Eğer sepiyolitten ayrı olarak süspansiyonda başka parçacıklar varsa bu parçacıklar sepiyolit fiberlerinin oluşturduğu ağ içerisinde hapsolür. Süspansiyondaki sepiyolit harici iri taneler sepiyolit ağ yapısını koruyan parçacıklar arası güçlü kuvvetler nedeniyle askıda kalır (Çınar,2005).

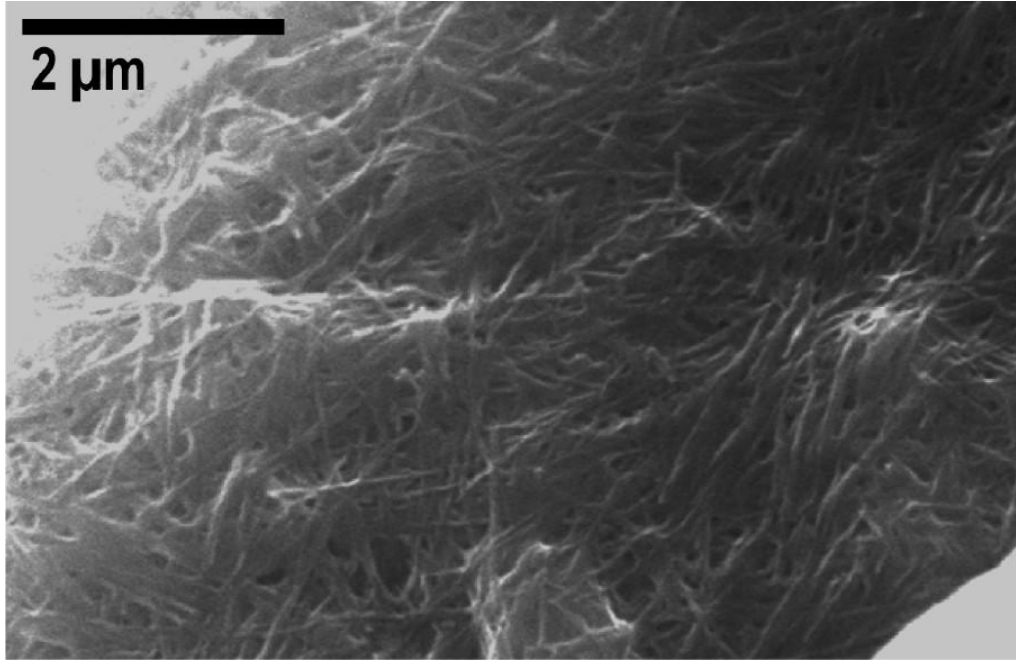
Sepiyolit süspansiyonları südoplastik ve tiksotropik bir reolojik davranış sergilerler. Bu süspansiyonlar düşük kayma hızlarında yüksek viskozite, yüksek kayma hızlarında ise düşük viskozite üretirler.

Sepiyolit jelleşme mekanizması, fiziko-kimyasal özellik farklılıklarından dolayı montmorillonit gibi tabakalı silikatların jelleşme mekanizmasından oldukça farklıdır.



Montmorillonit bir tabakalı silikattır ve kristal yapısındaki düşük değerlikli katyonik izomorfik ornatmadan dolayı tanecikleri negatif yüke sahiptir. Bu net negatif yük tabakalar arasındaki katyonların adsorplanmasıyla karşılanmaktadır. Tabakalar arasında katyon olarak  $\text{Na}^+$  bulunduran killer elektrolit konsantrasyonu düşük çözeltiler içerisinde konulduğunda ozmotik bir şişme meydana gelir.

Normalde, katyonların hidrasyon enerjisi kil tabakalarının elektrostatik çekimini yenebilecek büyüklüktedir. Kil tabakaları ozmotik şişmeyle birbirinden ayrılır ayrılmaz taneciklerinin asimetrisinden dolayı düşük kil konsantrasyonlarında bile jelleşme meydana gelir. Düzlemsel yapıdaki kil tabakalarının negatif yüklü yüzeyleri, pozitif yüklenmiş kenarları çekmesiyle card-house denilen yapı oluşur ve jelleşme meydana gelir (Santaren, 1993). Sepiyolit ise, zincir yapısı ve düşük izomorfik ornatma özelliği nedeniyle kristalen şişme göstermez (Şekil 2.6).



**Şekil 2.6 :** Açılmış bir sepiyolit demetinin SEM görüntüsü (Garcia ve diğ., 2011)

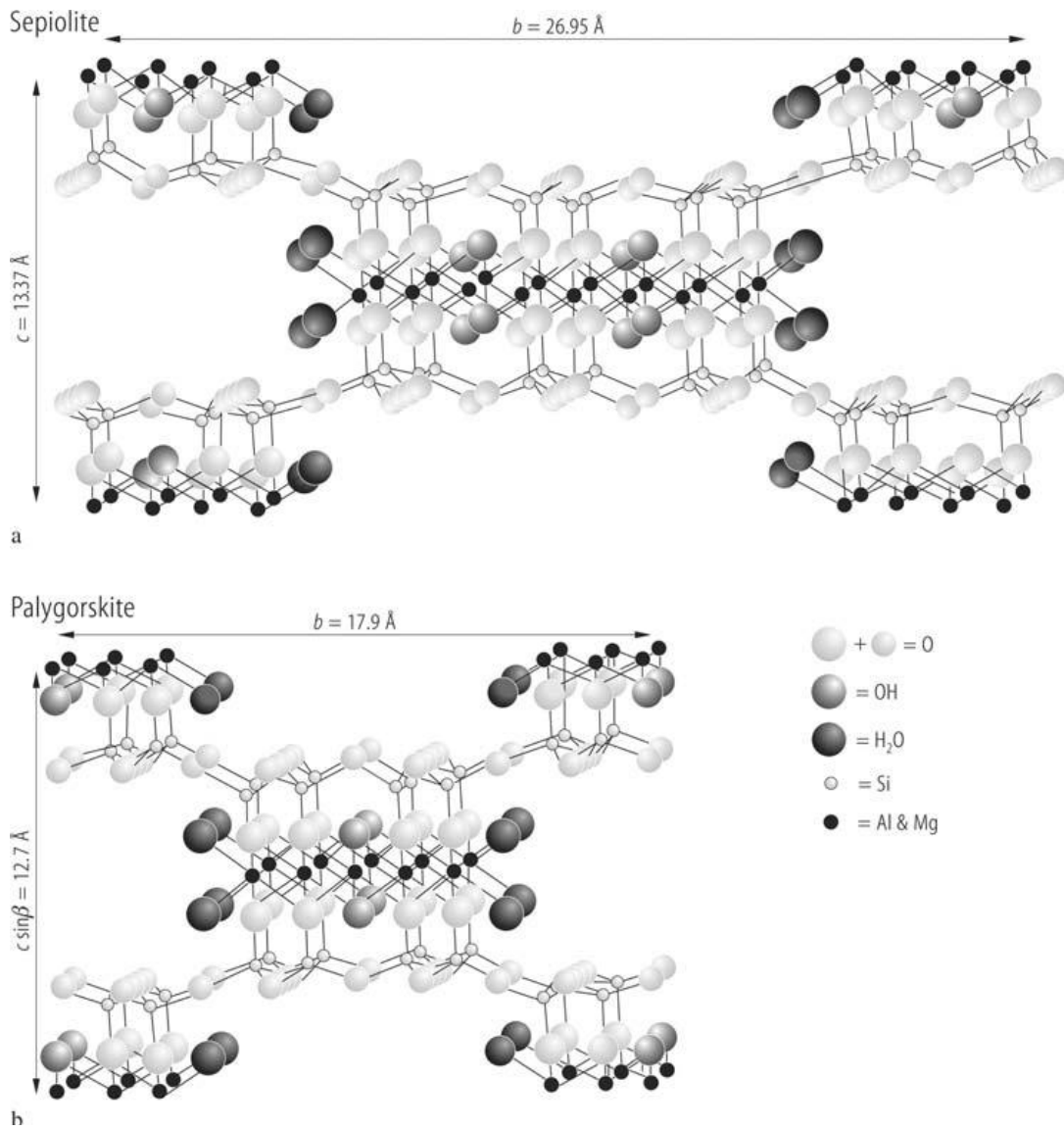
Lif yapıları demetler, tanecikler arasındaki van der Waals kuvveti ve hidrojen bağları ile birbirine çok güçlü bir şekilde tutunmaktadır. Sepiyolit'in iyon değiştirme kapasitesi montmorillonite kıyasla oldukça azdır. Liflerin birbirlerinden ayrılması montmorillonitteki gibi yer değiştiren ara tabaka katyonlarının hidrasyonu sonucu gerçekleşmeyeceği için ancak mekanik yöntemlerle mümkün olmaktadır.

Bu nedenle, demetlerin suda serbest liflere dağıtılmaları için özel mikronize yöntemlerle liflere zarar vermeden öğütülmesi gerekmektedir.



Sepiyolitteki jelleşme ozmotik şişme gerektirmediğinden dolayı sepiyolit jelleri suda ve diğer çözücülerde değişebilir iyonlar ve elektrolitler içermeksizin hazırlanabilir. Sepiyolit bu özellikleri diğer killere göre büyük avantajlar sağlar (Santaren, 1993; Simonton ve diğ., 1988).

Bir diğer zincir tipi kil minerali olan paligorskit (atapulgit), farklı tanecik boyutu ve farklı fiziko-kimyasal karakteristiklere sahip olmasından dolayı sepiyolite kıyasla daha düşük viskoziteli süspansiyonlar verir (Şekil 2.7). Sepiyolit yüzey alanı ve dolayısıyla tanecikleri bir arada tutan yüzeydeki silanol gruplarının sayısı atapulgitin yüzey alanından yaklaşık iki kat daha fazladır.



**Şekil 2.7 :** Sepiyolit ve paligorskit'in fiber örgü yapısı ve atomik dizilimi (Brauner, Preisinger, 1956).

Sepiyolit ve atapulgit türü killerin, partikülleri arasındaki etkileşim ve jelleşme mekanizması henüz tam olarak anlaşılamamış olmasına rağmen, yüzeylerindeki silanol gruplarının fiberlerin bir arada tutulmasında önemli bir rol oynadığı ve reolojik özelliklere etki ettiği düşünülmektedir. Ayrıca, fiber uzunluklarının da önemli bir parametre olduğu, nitekim, uzun fiberli sepiyolitlerin daha yüksek viskozite değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir (Simonton ve diğ., 1988).

### **2.1.5 Kullanım alanları**

Sepiyolit, sahip olduğu sorptif, katalitik ve reolojik özellikleri nedeniyle sanayide çok değişik amaçlarla kullanılabilir. Şekil 2.8’de sahip olduğu özelliklere göre sepiyolit kullanım alanları özetlenmiştir (Sabah, Çelik,1998).

Sepiyolit sorptif amaçlı kullanım alanları ve şekilleri ise şunlardır:

Koku giderici olarak çiftlik ve ahırlarda, evcil ve ahır hayvan atıklarının emilmesi ve koku giderilmesi için zeminlerde (pet-litter),

Tarım ve böcek ilaçları taşıyıcısı olarak,

Madeni esaslı yağlar nebati yağlar ve parafinlerin rafinasyonunda,

Atıksu arıtma sistemlerinde,

Karbonsuz kopya kağıtları ve sigara filtrelerinde,

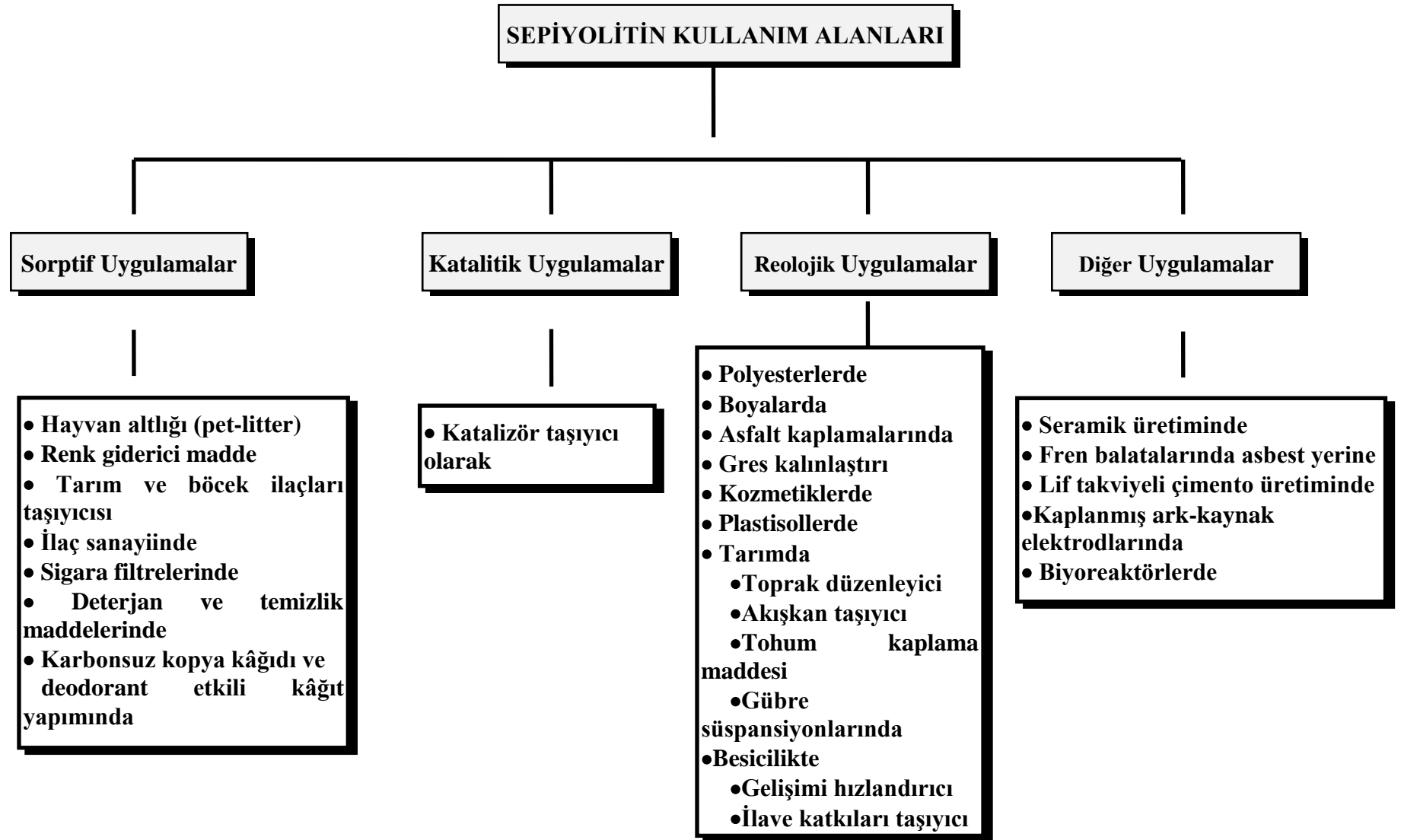
Gastrointestinal sistemle ilgili ilaçlarda toksin ve bakteri emici formülasyonlarda,

Deterjan ve temizlik maddelerinde kullanılmaktadırlar.

## **2.2 Adsorpsiyon Hakkında Genel Bilgiler**

### **2.2.1 Adsorpsiyonun tanımı**

Gaz veya çözünmüş maddelerin konsantrasyonunun katı yüzeyinde yoğunlaşması olayına adsorpsiyon adı verilir. Yüzeyde konsantrasyonu artmış maddeye adsorplanmış madde veya adsorbat, adsorplayan maddeye de adsorplayıcı madde veya adsorban denir. Adsorbatın yüzeyde artması halinde pozitif adsorpsiyon, azalması halinde ise negatif adsorpsiyondan bahsedilmektedir (Berkem ve diğ., 1994).



Şekil 2.8 : Sepiyolitin kullanım alanları (Sabah, Çelik,1998).

Absorpsiyon ise, bir fazda bulunan atom veya moleküllerin diğer fazda bulunan atom ve moleküller arasından oldukça homojen bir biçimde geçerek bu faza yerleşmesi olayıdır. Absorpsiyon ve adsorpsiyon birlikte oluyor ise buna da sorpsiyon adı verilir (Şengül ve diğ., 1995).

Bu tez çalışması, çözeltiden katı yüzeyine adsorpsiyon konusu ile ilgili olacağından, bundan sonraki bölümlerde sadece katı-sıvı ara yüzeyinde adsorpsiyon ve onun genel esasları anlatılacaktır.

### **2.2.2 Mineral yüzeyine reaktif adsorpsiyonunun genel esasları**

Mineral yüzeyindeki reaktif adsorpsiyonu, genel olarak, katı-sıvı arayüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon olarak bilinir. Katı-sıvı arayüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon olayını belirleyen üç temel faktör vardır. Bunlar : Adsorplayıcı madde veya adsorbanın yüzey ve arayüzey özellikleri; sulu çözeltilerin ve çözelti fazında yeralan adsorbatların yapısı ve özellikleri; adsorpsiyon işlemini müteakip katı - sıvı ara yüzeyinde tabakalaşmaya neden olan yapı.

Burada etken olan kuvvetler, sulu çözeltilerin, adsorbatın ve adsorban yüzeyinin fiziko-kimyasal özelliklerinin etkisiyle oluşan kuvvetlerdir. Adsorplanmış madde veya adsorbat olarak atomlar, iyonlar, radikaller ve sürekli ya da indüklenmiş dipol moment söz konusudur. Yük, yapı, polar ve apolar grupların varlığı ve yerleşim biçimi, apolar grupların bağ oluşturma özelliği ve hidrasyon, adsorbatın adsorpsiyonunu etkileyen başlıca parametrelerdir.

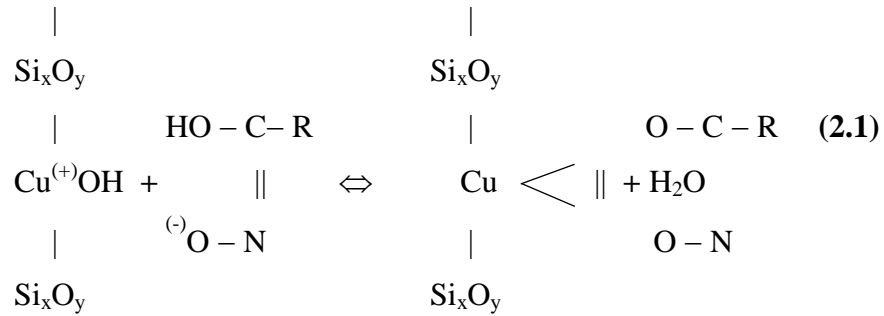
Adsorbanın yüzey özellikleri, öğütme gibi mekanik ya da ısıl işlem gibi termik işlemler ve sahip olduğu morfolojik yapı ile tayin edilir. Kristal yapıdaki bozukluklar, gözenek dağılımları, nötralize olmamış yükler ve kısmî hidrasyon, katı-sıvı ara yüzeyinde adsorpsiyon için ideal yüzey oluşturur.

Adsorpsiyon esnasında çözelti fazı ve mineral yüzeyi arasında meydana gelen karşılıklı etkileşimlerin önemli bir kısmı, adsorpsiyon kuvvetleri ve bağ yapma enerjilerinin geniş bir spektrum oluşturmalarına neden olur. Burada adı geçen bağ yapma enerjisi, adsorpsiyon türünün tespitinde yani, günümüzde yaygın olan sınıflandırma şekli ile, adsorpsiyonun kimyasal mı veya fiziksel mi olduğu konusunda belirleyici bir rol oynar (Schneider and Zimmermann, 1990).

Kimyasal adsorpsiyon (chemisorption), adsorplanan moleküllerle adsorbanın yüzey molekülleri veya atomları arasındaki gerçek bir reaksiyondan ileri gelir ve bu reaksiyonun oluşması için belirli bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç vardır; bir kimyasal reaksiyonun mertebesinde olan bu enerji, 40-50 kJ/mol arasında değişir. O halde kimyasal adsorpsiyon yüksek sıcaklıklarda artar. Ayrıca, bir çok hallerde, kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil, aktif merkez denilen ve karakteri adsorbat tarafından belirlenen bazı merkezlerde meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon tek tabaka (monolayer) ile de sınırlıdır ve genellikle tersinir değildir.

Kimyasal adsorpsiyonda, kullanılan yüzey aktif maddeler mineral yüzeyine tuz cinsinden veya şelat (chelate) tipinde kompleksler oluşturarak bağlanırlar. Şelat oluşumunun adsorpsiyon proseslerinde önemi büyüktür (Schubert, 1986).

Bu tip bir reaktif adsorpsiyonunda, reaktifin bağ oluşturabilen iki atomu, adsorbanın benzer iyonuna iyonik ya da düzenli (koordineli) bir şekilde bağlanır. Böyle bir bağlanma halka oluşumuna sebep olur ve 5 ya da 6 sıralı halka için bu bağın duraylılığı maksimum düzeye ulaşır. Şelat oluşumuna bir örnek teşkil etmesi açısından, alkanhidroksamatin krizokol yüzeyine adsorpsiyonu (denklem 2.1) verilebilir de. Şöyle ki;



Fiziksel adsorpsiyonda van der Waals kuvvetleri, adsorplanan madde ile adsorban arasındaki bağlantıyı sağlar. Bağ oluşturma enerjisi yaklaşık 20 kJ/mol olup, sıvılaştırma ısısı mertebesinde; adsorpsiyon dengesi çift yönlü ve çabuktur; bir aktivasyon enerjisi mevcut değildir. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka sayısı birden fazladır (multilayer).

Fiziksel adsorpsiyon, adsorpsiyon esnasında ortamda oluşan kuvvetler açısından, iki şekilde sınıflandırılır. Bunlar;

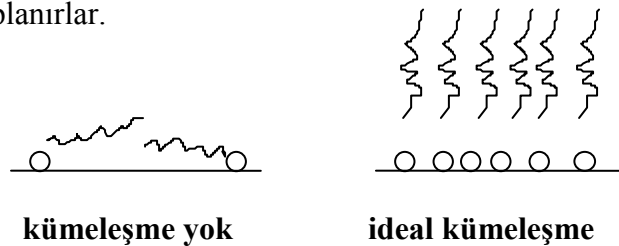
- Adsorban ve adsorbatın dipol veya elektriksel yüklü partiküllerin karşılıklı etkileşimleri sonucu oluşan elektrostatik adsorpsiyon (örneğin, dipol moleküllerinin kristal yüzeyine adsorpsiyonu, elektriksel çift tabakada, hidrate olmuş iyonların sulu çözültiden adsorpsiyonu),
- Tamamen nötr haldeki moleküllerin birbirlerine yaklaşmasıyla oluşan dipolden kaynaklanan disperse adsorpsiyon.

Elektrostatik adsorpsiyonu tanımlayan en önemli özellik, fiziksel etkileşim kuvvetlerinin adsorpsiyona olan etkisidir. Bu kuvvetler, ayrıca, adsorplanan moleküller ve özellikle uzun hidrokarbon zincirine sahip moleküller arasında da etkilidir. Yanal (lateral) etkileşim olarak adlandırılan bu durum, adsorpsiyon tabakalarında duraylı kümelenmeler meydana getirir. Sulu çözülti içerisinde çok sayıda molekülün bir araya gelerek büyük yapılar oluşturması ve bu yapıların moleküller arasında oluşan kuvvetler yardımıyla bir arada tutulması olayına misel; katı yüzeyinde Şekil 2.9'daki gibi oluşan surfaktan kümelerine ise hemi-misel (yarı misel) adı verilir. Uzun zincirli reaktiflerde apolar grupların kümelenmesi, enerji dengesinde önemli rol oynar. Bir başka ifadeyle, adsorpsiyonun reaktifin zincir uzunluğuna bağımlı olarak artması ancak apolar grupların kümelenmesi ile açıklanabilir (Siebert, 1971).

Bunların dışında kalan gruplarda ise surfaktanların kümelenmesi söz konusudur. Şekil 2.9'da, düşük ve yüksek surfaktan konsantrasyonlarında katı yüzeyinde oluşan reaktif adsorpsiyonu şematik olarak gösterilmektedir.

Kümeleşme şiddeti, reaktifin molekül yapısı ve yüzeyde yoğunlaşma derecesine bağlıdır ve yoğunlaşma derecesinin artışına bağlı olarak, reaktif ve oluşturduğu filmin yapısının belirlediği bir sınır değere kadar yükselir.

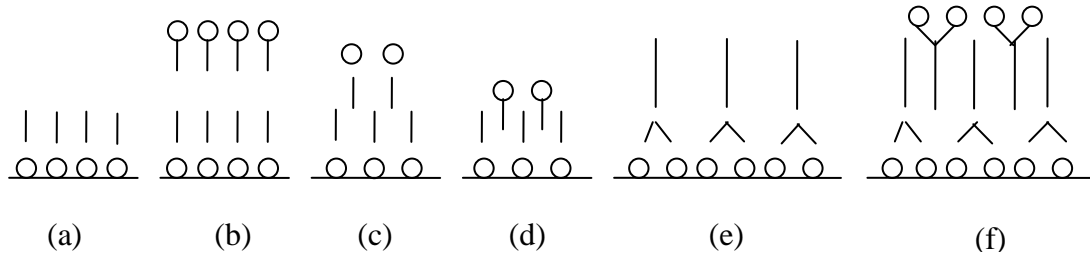
Katı yüzeyler enerjik olarak heterojen yüzeyler olduğu için, reaktifin sahip olduğu iyonlar veya moleküller bu yüzeylere düzensiz bir şekilde (surfaktana veya adacıklar şeklinde) adsorplanırlar.



**Şekil 2.9 :** Değişik surfaktan konsantrasyonlarında moleküllerin yerleşim düzeni.

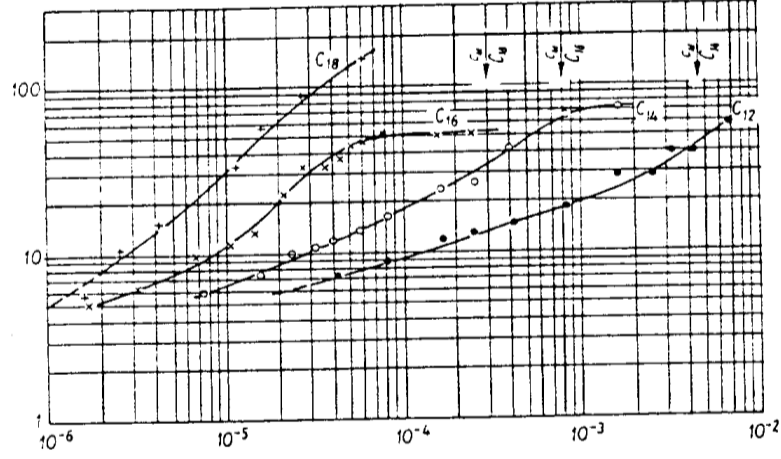
Uzun hidrokarbon zincirine sahip reaktiflerde, apolar grupların adsorban yüzeyleri kaplama derecelerinin düşük olması, reaktiflerin adsorban yüzeye surfaktana veya adacıklar şeklinde adsorplanmasını teyit eder. Bu yolla yüzeyde yoğunlaşan film tabakası, uzun zincirli reaktiflerde akışkan bir yapı gösterir. Reaktiflerin sulu çözeltilerdeki heterojen dağılımı, kimyasal adsorpsiyondan ziyade fiziksel adsorpsiyonda daha belirgindir.

Sonuç olarak pek çok faktör, reaktiflerin yüzeyde adsorplanma derecesini etkiler. Bu faktörler içinde en önemlisi, kullanılan adsorban maddenin (katı) ve adsorbatın (reaktifin) tipidir. Bir diğer önemli parametre de apolar grupların büyüklükleri ve yapılarıdır. Bunlara ilaveten, çözeltide yer alan diğer ögelerin (species) etkileri de önemlidir. Bu ögeler, reaktifin adsorplanacağı yüzeylerde hidrate moleküller oluşturarak adsorpsiyon proseslerine olumsuz etkide bulunurlar. Şekil 2.10'da, adsorban yüzeylerde reaktif filmlerinin oluşturduğu muhtemel yapılar şematik olarak gösterilmektedir.



**Şekil 2.10 :** Adsorban yüzeyde adsorplanan reaktif filmlerinin muhtemel yapısı.

Şekil 2.10 (a), tek tabaka; (b), (c) ve (d) çift tabaka adsorpsiyon modelini göstermektedir. Eğer tabakalar, (c), (d) veya (f)'de olduğu gibi, karşılıklı olarak birbirlerinin aralarına girme eğiliminde iseler, tek tabaka oluşumu yerine, adsorpsiyon kümelenmesi şeklinde meydana gelebilecek bir artış, çift tabakayı daha da duraylı hale getirecektir (Schubert, 1986). Yüzey aktif maddelerin belirli bir homolog (aynı polar gruba bağlı apolar zincirin  $\text{CH}_2$  gruplarının örneğin; 8, 10, 12, 14, 16 şeklinde düzenli bir seri sergilemeleri) serisinin tipik adsorpsiyon izotermi Şekil 2.11'de gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi, yüzeyin az bir reaktif ile kaplanması durumunda izoterm eğrileri başlangıçta hafif yatay; sonraları ise daha keskin bir yükseliş seyri izlemekte ve nihayet zirvede yatay bir plato oluşturmaktadır. Bu platoda tek tabaka üzerine ilave tabakalar adsorplandığından burada çift veya çok tabaka adsorpsiyonundan söz etmek mümkündür.



**Şekil 2.11** : Katyonik yüzey aktif maddelerin belirli bir homolog serisinin adsorpsiyon izotermi (Schubert, 1986).

Şekildeki izoterm eğrilerinde dikkati çeken bir başka husus da, eğrilerin eğimleri ile reaktifin zincir uzunluğu arasındaki ilişkidir. Buna göre reaktifin hidrokarbon zinciri uzadıkça izoterm eğrilerinin eğimi de artmakta ve daha dik bir konum almaktadır.

Adsorpsiyon proseslerinde çözelti fazında meydana gelen oluşumlar (yapılar), adsorplanan maddenin kritik misel konsantrasyonu (cmc) civarında, tıpkı kümelenme örneğinde olduğu gibi, genellikle adsorpsiyona bağımlı olmadan sabit bir plato sergiler, ancak adsorpsiyonun seyrini de etkiler.

Apolar bir grup sulu çözelti içine konulduğunda su molekülleri arasında hidrojen köprüleri parçalanır ve buna bağlı olarak da hidrofob grupların su ile olan karşılıklı etkileşimi önceki duruma nazaran daha da azalır. Hidrofobik etkileşim olarak adlandırılan bu durum karşısında hidrofob gruplar, enerji açısından avantajlı konumda olmak için su molekülleri ile aralarındaki ara yüzeyi daha da daraltmak suretiyle yan yana dizilerek misel oluştururlar.

Sulu bir çözeltinin yapısını belirleyen parametreler; çözeltinin pH değeri, elektrolit konsantrasyonu, ilave çözünmüş maddeler ve çözeltinin sıcaklığıdır. Bu yapı, büyük ölçüde ayrışma, hidrasyon, kümelenme ve çözünme davranışı gibi olaylarla ilişkilidir.

Katı bir madde kırılıp su içine konulduğu zaman, su içinde başka iyonlar bulunmasa bile, katı maddeden suya geçen iyonlar ve suyu meydana getiren  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonları nedeniyle katı madde yüzeyi pozitif veya negatif işaretli bir elektrik yükü kazanır.



Elektrik yüklü bir yüzey ile bunu çevreleyen ve çeşitli iyonları ihtiva eden çözeltinin birbirine nazaran hareketleri elektrokinetik olayları meydana getirir. Yüzey ve zeta potansiyeli, elektriksel çift tabaka, Stern düzlemi, yaygın ve çift tabaka gibi olaylar elektrokinetiğin temel elemanlarıdır.

Her tane, potansiyeli tayin eden iyonlar dolayısıyla, sıvı içerisinde bir elektrik yüküne sahiptir. Bu sayede taneler birbirlerini iter veya çekerler. Sıvı içerisinde normalde katyonlar ve anyonlar bir denge halindedir. Tane yüzeyinde katyonlar en yoğun şekilde yer alırlar.

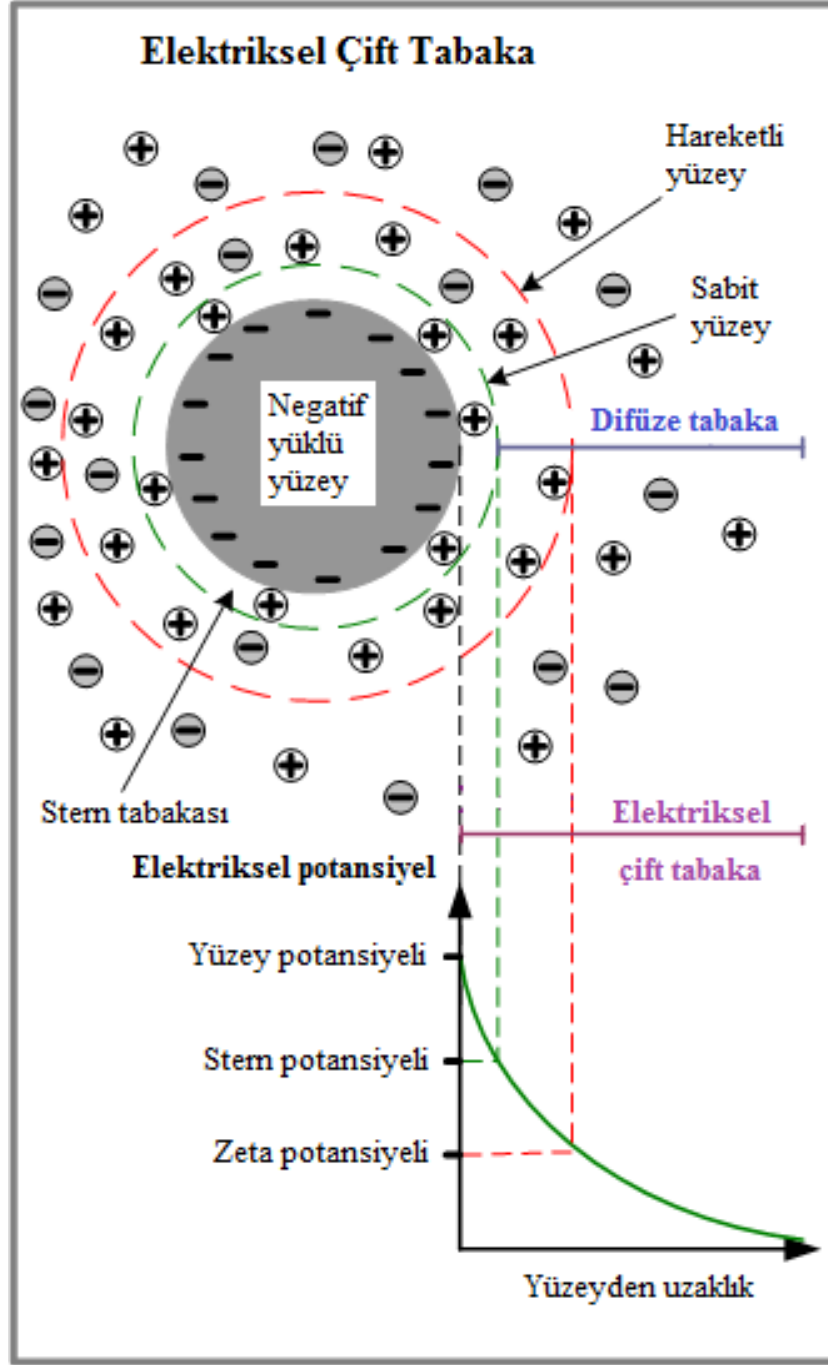
Tane yüzeyinden itibaren bir molekül kalınlığındaki tabakaya Stern Tabakası; bu noktadan başlayıp anyon ve katyonların dengeye ulaştığı noktaya kadar olan tabakaya Yaygın Tabaka (Diffuse Layer); her ikisinin de birlikte olduğu sisteme ise Elektriksel Çift Tabaka adı verilir. Şekil 2.12'de yüklü bir tane ve bunu çevreleyen çift tabaka görülmektedir.

Bir çift tabakaya sonsuz sayıda katyon giremez. Çünkü, negatif tane, katyonları kendine çekerken, sayıları artan katyonlar arasında bir itme kuvveti oluşur. Bir süre sonra çift tabakada bir iyon dengesi meydana gelir ve bu denge o noktada oluşan elektrik yüküne bağlıdır. Katyon konsantrasyonunun en yüksek değere sahip olduğu negatif tane yüzeyinde anyon konsantrasyonu en düşük değere sahiptir.

Elektriksel çift tabakanın sınırında, katyonlar ve anyonlar ortam pH'sına göre dengeye ulaşır. Çift tabakayı açıklamak için birçok model geliştirilmiştir. Stern, Gouy-Chapman modeli Şekil 2.12 üzerinde gösterilmiştir.

Çözeltideki iyon konsantrasyonunun artması ile çift tabakanın kalınlığı azalır. Ama bu iyonlar potansiyeli tayin edici iyonlar değildir. Bu olaya çift tabaka sıkışması adı verilir. Zeta potansiyel değerini ölçmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler şunlardır :

- Elektroforetik yöntem,
- Elektroosmoz yöntemi,
- Akma potansiyeli (streaming potential) yöntemi,
- Çökme potansiyeli (sedimentation potential).



**Şekil 2.12 :** Zeta potansiyel, yüzey potansiyeli ilişkisi ve elektriksel çift tabaka.

Bu yöntemlerle belirlenen ve pH'nın bir fonksiyonu olarak çizilen zeta potansiyel değerlerinin oluşturduğu eğriye zeta potansiyel eğrisi adı verilir. Bu eğrinin pH eksenini kestiği noktada zeta potansiyel sıfırdır ve bu noktadaki pH değeri o malzeme için yükün sıfır olduğu nokta (syn) yani hareketin olmadığı pH değeridir. Bu noktaya yükün sıfır olduğu nokta (zero point of charge) veya eş elektriksel nokta (isoelectric point) adı verilir. Sıfır yük noktasının altındaki pH'larda yüzey elektrik yükü pozitif, daha yüksek pH'larda ise negatif işaretlidir.

### 2.2.3 Adsorbsiyonu denetleyen termodinamik esaslar

Çözeltiden katı yüzeyine adsorpsiyon olayının kantitatif (nicel) izahı için, deneysel yollarla elde edilen verilerin yanısıra fiziko-kimyasal model yaklaşımları da gereklidir. Deneysel yollarla belirlenebilen parametreler;

- Adsorplanan maddenin (adsorbatın) çözeltideki denge veya nihaî konsantrasyonu “ $C_d$ ”,
- Adsorpsiyon yoğunluğu “ $\Gamma$ ”,
- Serbest adsorpsiyon enerjisi “ $\Delta G_{ads.}^o$ ”,
- Adsorpsiyon entalpisi veya entalpi değişimi “ $\Delta H_{ads.}^o$ ” dır.

Adsorbanın özgül yüzey alanı ve adsorplanan maddenin bir molekülünün kapladığı alan bilindiği takdirde bu parametreler ile adsorpsiyon entalpisi ve yüzeyin reaktifle kaplanma derecesi “ $\theta$ ” hakkında bilgi edinilebilir.

Adsorpsiyonun davranışı, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla ifade edilir. Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki fonksiyonel bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir.

Bunun yanı sıra, adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak uygun formüllerle ifade etmek için değişik modeller geliştirilmiştir.

Bunların başlıcaları :

- Langmuir Modeli,
- Freundlich Modeli,
- Brauner-Emmett veya BET Modeli
- Frumkin Modeli,
- Uyarlanmış Frumkin Modeli,
- Flory-Huggins Modeli vs. gibi.

Langmuir modelinde kullanılan bağıntı ampiriktir ve lineerize edilmiş hali aşağıdaki gibidir.

$$\frac{C}{X} = \frac{1}{bX_m} + \frac{C}{X_m} \quad (2.2)$$

Burada;

C: Adsorplanan maddenin denge halindeki konsantrasyonu (M/lt),

X: Adsorpsiyon yoğunluğu (M/g),

X<sub>m</sub> : Adsorplanabilecek maksimum madde miktarı (M/g),

b: Adsorpsiyon enerjisi sabiti.

Bu eşitlik uygulanırken; adsorpsiyonun sabit enerjili bir olay olduğu ve bu enerjinin adsorbanın yüzey özelliklerine bağlı bulunmadığı, adsorplanan iyon veya moleküller arasında herhangi bir etkileşimin bulunmadığı, maksimum adsorpsiyonun mümkün olduğu ve adsorpsiyonun katı yüzeyinin belirli merkezlerinde meydana geldiği varsayılmıştır.

Bir çok hallerde ve bilhassa kimyasal adsorpsiyonda, bir doymuşluğa (izoterm eğrilerinde plato oluşumu) ulaşılır. C/X oranının bir limite ulaşması, adsorban yüzeyinin tek tabaka (monolayer) adsorpsiyon ile kaplandığını gösterir.

Freundlich modeli, Langmuir modeline iyi bir uyum sağlayan surfaktana deney sonuçlarının değerlendirilmesinde çoğunlukla tercih edilen bir modeldir.

Freundlich izotermi de ampirik bir bağıntıyı ifade eder. Bu bağıntı formül (2.3)'te ve lineerize edilmiş şekli ise formül (2.4)'te verilmiştir.

$$\frac{C}{X} = k.c^n \quad (2.3)$$

$$\ln \frac{C}{X} = \ln k + n \ln c \quad (2.4)$$

Burada;

C: Adsorplanan maddenin denge halindeki konsantrasyonu (M/lt)

X: Adsorpsiyon yoğunluğu (M/g)

k: Freundlich sabiti

n : sabit ( n>1 )

Freundlich tarafından geliştirilen bu bağıntıya göre adsorplanan maksimum madde miktarını hesaplamak mümkün değildir. Genellikle düşük konsantrasyonlarda adsorpsiyon yoğunluklarının tahmininde başarılı olmaktadır.

Brauner-Emmet-Teller (BET) modeli, Langmuir bağıntısının genişletilmiş bir şekli olup seyreltik çözeltileri içeren katı-sıvı veya katı-gaz sistemlerinde iyonların adsorpsiyonu araştırmalarında ve genel olarak, çok tabakalı (multilayer) adsorpsiyon olayının ifadesinde kullanılmaktadır. Bu modele göre, adsorbanın yüzeyi tek tabaka (monolayer) ile kaplanmadan önce çok tabakalı (multilayer) bir yapı meydana gelerek sistem dengeye ulaşmaktadır. Özellikle gazların ve buhar halindeki moleküllerin, katı yüzeylerinde adsorpsiyonu sözü edilen bu model ile değerlendirilmektedir. Ancak, bu bağıntı daha çok, gaz adsorpsiyonu verilerinden hareketle katıların yüzey alanlarının hesaplanmasında kullanılmaktadır. Bu modellerin dışında yer alan, yukarıda sözü edilen diğer modellere uyan adsorpsiyon izotermi ve onlara ait bağıntıların kullanım imkânları, belirli adsorpsiyon sistemleri ile sınırlıdır. Bunlarla ilgili ayrıntılı bilgiler 4. bölümde sunulacaktır.

#### **2.2.4 Adsorpsiyon yoğunluğunun tespitinde kullanılan analiz yöntemleri**

Adsorpsiyon deneyleri yardımıyla farklı reaktiflerin mineral yüzeyine adsorplanabilirliği ve mineralin adsorpsiyon mekanizması belirlenebilir. Çok düşük reaktif konsantrasyonlarında çalışıldığında, genellikle, ölçüm metotlarının tespitinde büyük bir hassasiyet istenir. Adsorban yüzeyine adsorplanan madde miktarı doğrudan veya çözeltinin denge konsantrasyonu yardımıyla tespit edilebilir (depletion method). Bu tür analiz metotları, adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi ve adsorpsiyon izoterm eğrilerinin çıkarılması amacıyla kullanılabilir ve zamanın (sürenin) bir fonksiyonu olarak yürütülen desorpsiyon çalışmaları yardımıyla da adsorban yüzeyini kaplayan film tabakası hakkında bilgi edinilebilir.

Minerallerin adsorpsiyon ve flotasyon (yüzdürme) davranışlarını belirlemek için değişik yöntemler kullanılmaktadır. Minerallerin adsorptif davranışlarını belirlemede kullanılan en önemli yöntemler; radyometrik, kolorimetrik, volumetrik (Titrasyon), IR ve UV-Spektrofotometrik ve polarografik yöntemlerdir.

Özellikle spektrofotometrik yöntemler yardımıyla reaktif moleküllerinin katı yüzeylerine adsorpsiyon konumu, miktarı ve adsorplanma mekanizmaları hakkında detaylı bilgiedinmek mümkündür.

### 3. MALZEME VE YÖNTEM

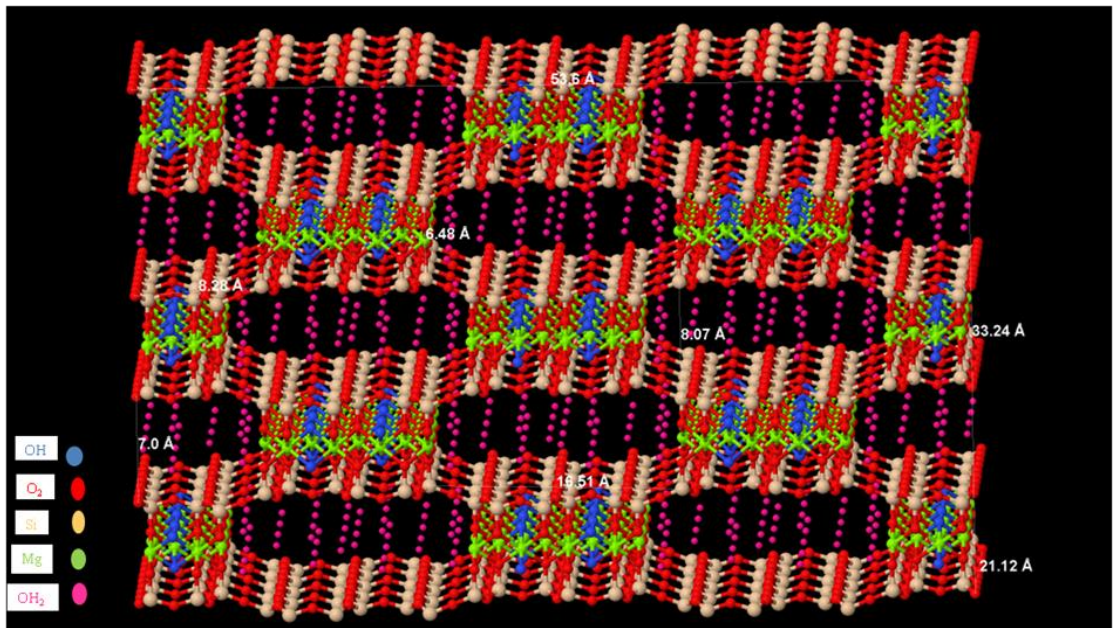
Bu tez çalışması kapsamında malzeme olarak, sepiyolit, yüzey aktif maddeler (surfaktan) ve diğer kimyasallar kullanılmıştır. Bunlarla ilgili yapılmış olan tüm teorik ve deneysel gözlemler ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

#### 3.1 Sepiyolit Numunesinin Tanımı

Deneysel çalışmalarda, adsorban malzeme olarak, Eskişehir'in Sivrihisar ilçesi yakınlarında faaliyet gösteren Anadolu Endüstri Mineraller A.Ş. (AEM) firması tarafından üretilen Türk Taciri Bölgesi Sepiyoliti kullanılmıştır. TTB olarak kodlandırılan sepiyolit numunesi  $\%85\pm 10$  oranında sepiyolit içermektedir.

Numunenin fiziksel, kimyasal, mineralojik ve diğer analiz sonuçları aşağıda verilmiştir. Bunların yanı sıra teorik çalışmalarda kullanılan sepiyolit birim hücrelerinin oluşturduğu üç boyutlu yapı Şekil 3.1'de verilmektedir. Burada kavun içi renk silisyum; kırmızı oksijen; mavi hidroksil gruplarını (OH); yeşil magnezyum ve pembe zeolitik ve bağıl suları temsil etmektedir.

Şekil 3.1'deki sepiyolit boyu 53.6 Å, eni 21.12 Å ve yüksekliği 33.24 Å olarak ölçülmüştür.

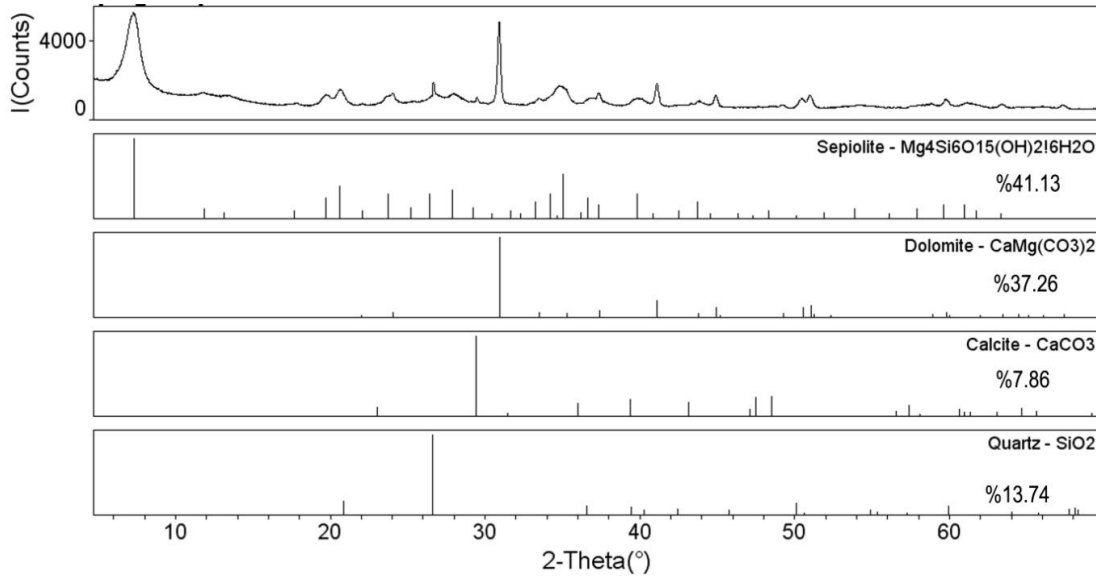


Şekil 3.1 : Sepiyolit yapısının üç boyutlu görünümü.

### 3.1.1 TTB numunesinin mineralojik analiz sonuçları

Sepiyolit numunesinin mineralojik analizleri İstanbul Teknik Üniversitesi Maden Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümünde bulunan Bruker D8 Advanced modeli ( $\lambda = 1.5405$  Angstrom) kullanılarak yapılmıştır. Kil minerallerinin özellikle tabakalar arasına büyük moleküllerin girmesi ile şişmesi X ışınları kırınımı (XRD) çalışmaları ile saptanır (Parfitt, Greenland, 1970; Deraj, Guy, 1981). Bilindiği gibi, XRD yöntemi, özellikle mikroskop altında incelenemeyecek kadar küçük kil minerallerinin belirlenmesinde oldukça etkili bir yöntemdir. Kil minerallerinin kristal yapılarını aydınlatmada kullanılacak en önemli yansımalar  $2\theta = 2-37^\circ$  açıları arasında gözlenmektedir.

XRD analizlerinden; numunenin gang mineralleri olarak kuvars, dolomit ve kalsit içerdiği tespit edilmiştir. TTB numunesinin çekilen X-ışını kırınımı (XRD) analizlerinin sonuçları Şekil 3.2’de verilmektedir.



Şekil 3.2 : TTB numunesinin XRD analiz sonuçları.

Buna bağlı olarak XRD analizinden elde edilen mineralojik sonuçlar da Çizelge 3.1’de sunulmaktadır.

Çizelge 3.1 : Deneysel olarak kullanılan TTB sepiyolit numunesinin mineralojik sonuçları.

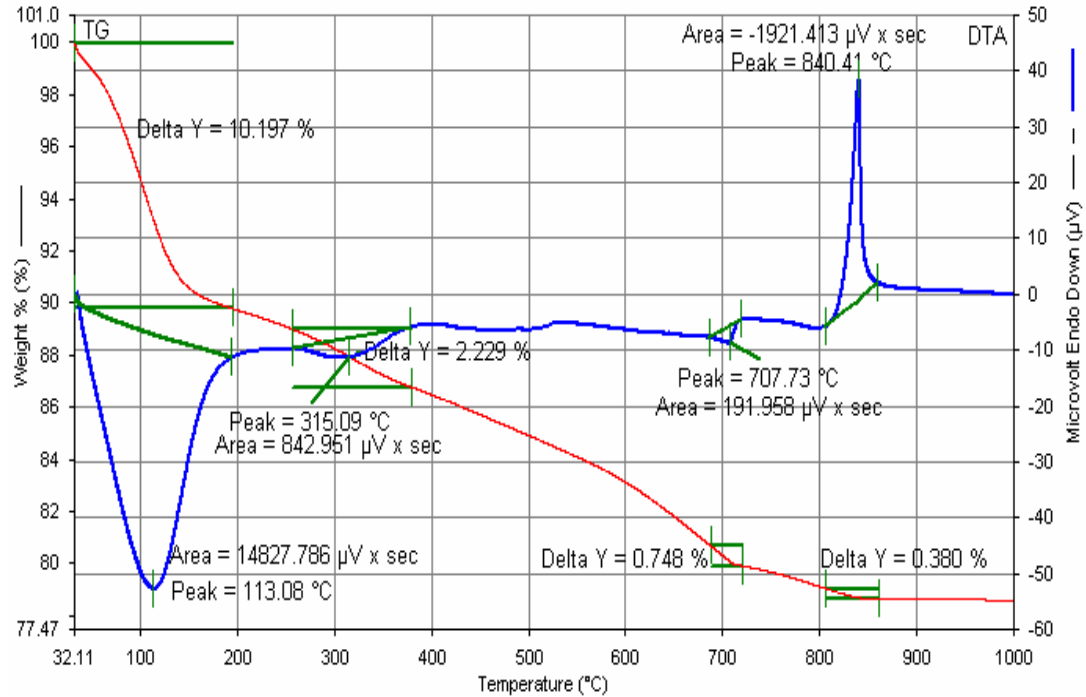
Mineral adı	Formülü
Sepiyolit	$Mg_8 (Si_{12}O_{30} (OH)_4)_x(H_2O)$
Dolomit	$CaMg (CO_3)_2$
Kuvars	$SiO_2$
Kalsit	$CaCO_3$

### 3.1.2 Sepiyolitın termal analiz sonuçları

Çalışmalarda kullanılan TTB sepiyolit numunelerinin termal özelliklerini tespit amacıyla, diferansiyel termal analiz (DTA) ve termal gravimetrik analiz (TGA) yöntemleri yapılmıştır. Rigaku model Thermal Analyzer TAS-100, Ver 2.22 E cihazı ile yapılan, analizlerde 20 mg'lık numuneler kullanılmıştır. Termal analizler, 10°C/dakika ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

TG analizleri neticesinde elde edilen eğri, örneklerde sıcaklıkla birlikte meydana gelen toplam bozulma ve oksidasyondan dolayı oluşan kütle kaybını açıklamaktadır (Van Olphen ve Fripiat, 1978). TG analizlerine göre 0-100 °C aralığındaki sıcaklıklarda TTB sepiyolitinde oluşan kütle kaybı yaklaşık olarak %5 civarındadır (Can, 2008).

DTA analizleri neticesinde elde edilen eğriler ise, malzemelerin kristal yapıları ve kimyasal bileşimlerinin bir fonksiyonu olup, örneklerin mineralojik özelliklerini yansıtmaktadır. DTA, bir numune üzerinde, ısıtma ile tüm enerji değişimini göstermektedir. Bu enerji değişimi beş nedenden dolayı meydana gelebilir; geçiş fazı, birincil bozulma fazı, çok bileşenli numunelerin katı durum reaksiyonları ve aktif gazlarla reaksiyonları ve ikincil fazdır (Kadir, 1995). TTB numunesinin DTA-TGA analiz sonuçları Şekil 3.3'te detaylandırılmıştır.



Şekil 3.3 : TTB numunesinin TG-DTA analiz sonuçları (Can, 2008).



DTA analizlerinden alınan sonuçlara göre, 113.08 °C’de gözlenen geniş alanlı ve derin endotermik pik, zeolitik su kaybının başlangıcını göstermektedir. İlk endotermik pikteki ağırlık kaybı su kaybına aittir. Bu su, sepiyolitın dış yüzeylerinde adsorplanan ve fiziksel olarak bağlı ve yapısal kanallardaki zeolitik sudur. Dolayısıyla birinci ağırlık kaybı, numunenin nemidir.

315.09 °C civarındaki geniş asimetrik endotermik pik, zayıf bağlı dört su molekülünden ikisinin kaybını ifade etmektedir (Serna, et al., 1975). Si-O-Si kenar bağları boyunca geçen eksen üzerinde, yapısal blokların notasyonu sonucu, yapıda meydana gelen değişim (alterasyon) nedeniyle 400°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda kristal kenarlarından itibaren bükülme (tilting) başlar. Bu yapı 750°C’ye kadar sabit bir şekilde devam eder ve bu sıcaklıktan itibaren de, ikinci su kaybı ile birlikte, susuz (anhidrus) hale dönüşür (Caillere, 1951).

707.73 °C’deki endotermik pik, sepiyolit, bağlı suyun ve hidroksil gruplarının uzaklaşması nedeniyle, geriye kalan su moleküllerini de kaybettiğini göstermektedir. 840.41 °C civarında keskin bir ekzotermik pik gözlenmektedir. Bu da magnezyum silikat faz değişimini ifade etmektedir. Adı geçen bu faz, sepiyolitın yeniden kristalleşmeye başladığı rekristalizasyon fazıdır (Şekil 3.3).

TTB sepiyolit numunesine ait sıcaklık-ağırlık kaybı ilişkisi de (TGA analizi sonuçları) Şekil 3.3’te verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, sepiyolit numunesinin sıcaklığa bağlı ağırlık kaybında artış gözlemlenmektedir. Buna ilaveten eğriden farklı kırılma noktalarındaki ‘Delta Y’ değişimine bakarak, keskin bir eğimin söz konusu olmadığı söylenebilir. Bu da sepiyolitın, nemini yavaş yavaş bıraktığını göstermektedir. Bu sonuçlara göre toplam ağırlık kaybı %23 civarındadır. Serbest suyun giderildiği 0-100°C bölgesindeki ağırlık kaybı çıkarıldığında toplam ağırlık kaybı %18 civarında olmaktadır.

### **3.1.3 Fiziksel analiz sonuçları**

Türk Taciri Bölgesi (TTB) sepiyolit numunesi öncelikle boyut dağılım testlerine tabi tutulduktan sonra diğer fiziksel özellikleri tayin edilmiştir. Boyut dağılımı yapılırken, tüvenan TTB sepiyolit numunesi önce, iki kademeli kırma devresinden geçirilmiş, daha sonra tamamı 6 mm altına öğütülmüştür. Öğütme prosesi ve nihai boyut dağılımı 4.76, 3.35, 2.36 ve 1.00 mm elek serisi yardımı ile kuru olarak gerçekleştirilmiştir.

Kil minerallerinin surfaktanlara karşı adsorpsiyon kapasiteleri parçacık boyutu azaldıkça artış göstermektedir. Bu yüzden de deneylerde kullanılan TBB sepiyolit, çalışmaya geçilmeden önce agat havanda dağıtılarak öğütülmüş ve daha sonra -150 µm'luk elekten geçirilerek kullanılmıştır.

Türk Taciri bölgesi sepiyolitinin diğer fiziksel özellikleri ise, nem içeriği TS 977 standardına göre %16,24 olarak tespit edilmiştir. Su emme kapasitelerinin belirlenmesi TS 12131 standardına göre %269.4 olarak bulunmuştur. Özgül yüzey alanı değeri adsorbat olarak helyum ve azotun kullanıldığı BET metodu kullanılarak 220 m<sup>2</sup>/g olarak tespit edilmiştir. Kullanılan sepiyolit katyon değiştirme kapasitesi (KDK) metilen mavisi metoduyla 24,5 meq/100g olarak bulunmuştur.

#### **3.1.4 Kimyasal analiz sonuçları**

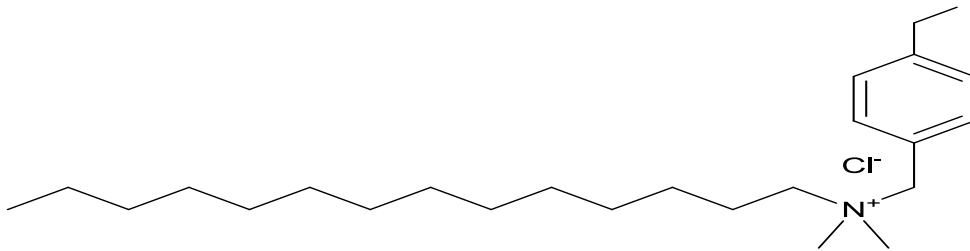
Çalışmada adsorban olarak kullanılan kil Eskişehir'in Sivrihisar ilçesi yakınlarında faaliyet gösteren Anadolu Endüstri Mineraller A.Ş. (AEM) firması tarafından üretilen TTB kodlu sepiyolit örneğidir. Tamamı -150 µm altına öğütülmüş olan TTB sepiyolitinin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 3.2'de verilmiştir. Kimyasal analizleri İstanbul Teknik Üniversitesi Jeoloji Bölümü laboratuvarlarında Bruker Tiger S3 marka cihazı kullanılarak yaptırılmıştır. Örneklerin analizinde Best Detection-Vac34mm yöntemi kullanılmıştır. Bu sonuçlara göre CaO içeriğinin %8.78 gibi düşük bir değerde olması numunenin düşük kalitede sepiyolit olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 3.2 :** Deneysel çalışmalarda kullanılan sepiyolitlerin kimyasal analizleri.

Numune Adı	TTB, % içerik
SiO <sub>2</sub>	44.79
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.35
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.38
MgO	19.73
CaO	8.78
Na <sub>2</sub> O	0.05
K <sub>2</sub> O	0.43
TiO <sub>2</sub>	0.17
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.02
MnO	0.01
SO <sub>3</sub>	0.36
Sr, Ce, Zr, Cl	0.06-0.02-0.01-0.01
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	80
KK	23.5
V, Ni, Zn (ppm)	79,42,38
Rb, Cu, As (ppm)	35, 28,9
Toplam	101.67

### 3.2 Yüzey Aktif Maddeler (surfaktan)

Yapılan tüm deneysel ve teorik çalışmalarda adsorbat (tutunan) olarak, 3 çeşit kuvaterner amin tuzu kullanılmıştır. Bu tuzlar sırası ile 14, 16 ve 18 karbona sahip zincir uzunluklarına sahiptir (Şekil 3.4). Doğal halde katyonik karakterli olan bu polar gruplu ve benzen halkalı tuzlara genel olarak kuvaterner amin tuzu (surfaktan) ismi verilmektedir. Yüzeyi aktif hale getirmek için kullanılan bu kimyasalların spesifik isimleri ve diğer özellikleri Çizelge 3.3'te ayrıntıları ile sunulmaktadır.



**Şekil 3.4 :** Deneysel çalışmalarda kullanılan yüzey aktif madde.

**Çizelge 3.3 : Sürfaktanlar ve genel özellikleri.**

Surfaktanın Adı (IUPAC)	KOD	Kimyasal Formül	Moleküler Ağırlığı, g/mol	Saflık Derecesi, %
Tetradesil dimetiletil benzil amonyum klorür	TDEBAC	C <sub>25</sub> H <sub>46</sub> ClN	396.10	76.0
Hegzadesil dimetiletil benzil amonyum klorür	HDEBAC	C <sub>27</sub> H <sub>50</sub> ClN	424.15	75.3
Oktadesil dimetiletil benzil amonyum klorür	ODEBAC	C <sub>29</sub> H <sub>54</sub> ClN	452.20	75.0

Sonuç olarak bakıldığında deneysel çalışmalarda, sepiyolitte birlikte 3 farklı zincir uzunluklu yüzey aktif madde kullanılmıştır. Bunlar, adsorpsiyonun yanı sıra zeta potansiyeli ölçümleri testlerine tabi tutularak çeşitli sonuçlar elde edilmiştir. Bu yöntemler aşağıda sırasıyla detaylandırılmıştır.

### 3.3 Deneysel Yöntemlerin Tanıtılması

#### 3.3.1 Elektroknetik özelliklerin tayini

Elektroknetik özelliklerin tayini için, zeta potansiyel ölçümleri yapılmıştır. Zeta potansiyel ölçümleri, mikro işlem donanımlı (mikroelektroforesis tekniği ile çalışan) Zeta Meter 3.0+ cihazı ile yapılmıştır. Cihaz, voltaj ve tane hızını dikkate alarak, zeta potansiyel değerini otomatik olarak hesaplayabilmektedir. Cihazın numune konulan hücresi plexiglass malzemededen imal edilmiştir. Zeta potansiyel ölçüm işlemlerinde 75 volt'luk bir gerilim uygulanmıştır.

Zeta potansiyel ölçümleri için; tamamı 150 mikron (100 meş) altına öğütülmüş 1,5 g sepiyolit numunesi, 50 ml saf su içinde 2 saat boyunca karıştırıcıda adsorpsiyon amaçlı karıştırıldıktan sonra, 15 dakika süre ve 5500 dev-dk ile santrifüj cihazı kullanılarak katı-sıvı ayırımı yapılmıştır. Berrak kısımdan alınan alikot ile zeta potansiyel ölçümü yapılmıştır.

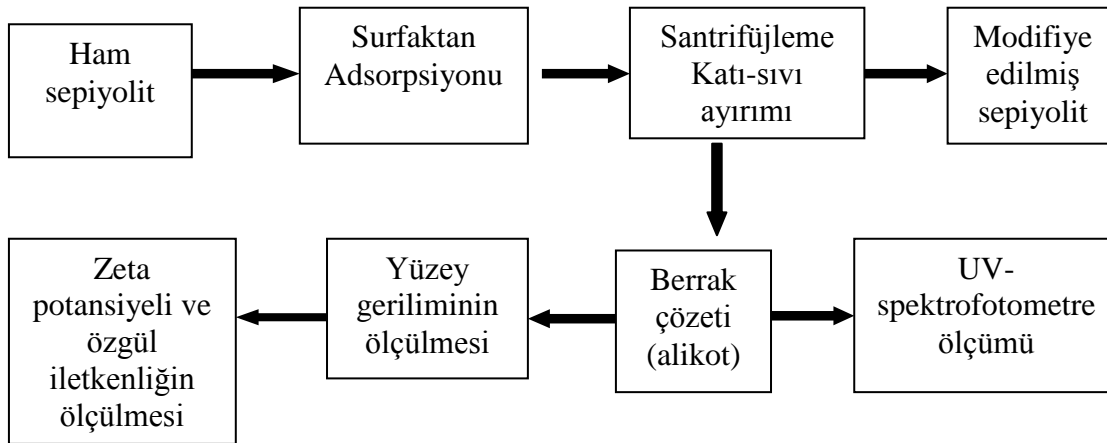
Berrak kısımdan alınan numunelerle 6-10 arası ölçüm yapıldı ve bu ölçümlerin ortalaması ve standart sapmaları cihaz tarafından otomatik olarak hesaplanarak kaydedilmiştir. Bununla birlikte özgül iletkenlik değerleri de ölçülmüştür. Deneylein 25±2 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Doğal pH da ölçümler alınmıştır.

### 3.3.2 Adsorpsiyon yoğunluğunun tayini

Adsorpsiyon deneylerinde, adsorban olarak katyonik yüzey aktif maddeler kullanılmış (surfaktan), bu maddelerin, orijinal sepiyolit yüzeyleri ile etkileşimleri incelenmiş ve böylelikle sepiyolit adsorpsiyon mekanizması infrared (IR) ve ultraviyole (UV)-Spektrometrik yöntemler kullanılarak açıklanmıştır.

Adsorbat olarak tetradesil dimetil etil benzil amonyum klorür (TDEBAC), hegzadesil dimetil etil benzil amonyum klorür (HDEBAC) ve oktadesil dimetil etil benzil amonyum klorür (ODEBAC) katyonik yüzey aktif maddeleri kullanılarak adsorpsiyon deneylerinde, orijinal sepiyolit numuneleri ile değişik reaktif konsantrasyonlarında ve katı oranlarında süspansiyonlar hazırlanmıştır.

15 ve 50 ml'lik cam şişe ve falkon tüplerinde hazırlanan süspansiyonların ağzaları teflon bant ile kapatılarak, adsorpsiyon dengeye ulaşmaya kadar,  $420 \text{ dk}^{-1}$  sabit karıştırma hızında, sallantılı bir karıştırıcıda 2 saat süre ile karışmaya bırakılmış ve bu işlemi müteakip 15 dakika santrifüjleme ile katı-sıvı ayırımı yapılmıştır. Katı-sıvı ayırma işlemi, santrifüjlenmiş olan çözeltiden üstte kalan berrak kısmı 50 cc lik falkon tüplerine alınarak yapılmıştır. Bu işlemden sonra Zetametre cihazı kullanılarak zeta potansiyel değerleri ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Zeta potansiyel ölçümlerinden sonra alikot çözelti alınarak UV-spektrofotometre ölçümleri için  $5500 \text{ dev/dk}$ 'da 45 dk. santrifüj edilmiştir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5 : Adsorpsiyon mekanizmasının genel akım şeması.

UV-Spektrofotometre kullanılarak yapılan ölçümlerde; derişimleri  $10^{-1} \text{ M}$  ile  $10^{-4} \text{ M}$  arasında değişen 50'şer mL'lik 17 adet çözelti hazırlanmış ve 50 g/L katı oranını (%3) sağlayacak şekilde üzerlerine 1.5 g TTB sepiyolit numunesi eklenmiştir.

Bu numuneleri içeren çözeltiler mekanik çalkalayıcıda 2 saat karıştırıldıktan sonra 15 dakika santrifüjlenerek katı parçacıkları sıvı fazdan ayrılmıştır.

Daha sonra her bir numuneden 3.5 mL berrak çözelti UV ölçüm hücresine konulmuş ve UV absorbans değerleri ölçülerek kalibrasyon denklemlerinden çözelti derişimleri hesaplanmıştır. Absorbans değerleri kalibrasyon denklemlerinin doğrusal olmadığı bölgede ise, doğrusal bölgeye gelene kadar çözelti saf suyla seyreltilmiştir. UV-spektrofotometrik yöntemde adsorbatın denge (nihai) konsantrasyonunun tayini hedeflenmiştir. Sonuçta başlangıç ve denge adsorbat konsantrasyonları arasındaki fark, katı yüzeyinde adsorplanan miktar olarak aşağıdaki denklem yardımıyla bulunmuştur (Cichos ve Eidner, 1989).

$$\Gamma = \frac{(C_i - C_D) \cdot V}{S \cdot k \cdot 1000} \quad (3.1)$$

$\Gamma$ : Adsorpsiyon yoğunluğu (M/m<sup>2</sup>)

$C_i$ : Adsorbatın ilk konsantrasyonu (M/l)

$C_D$ : Adsorbatın denge konsantrasyonu (M/l)

$k$ : Adsorbanın (katı) miktarı (g)

$V$ : Çözelti hacmi (ml)

$S$ : Adsorbanın özgül yüzey alanı (m<sup>2</sup>/gr)

### 3.3.3 Kalibrasyon eğrisinin belirlenmesi

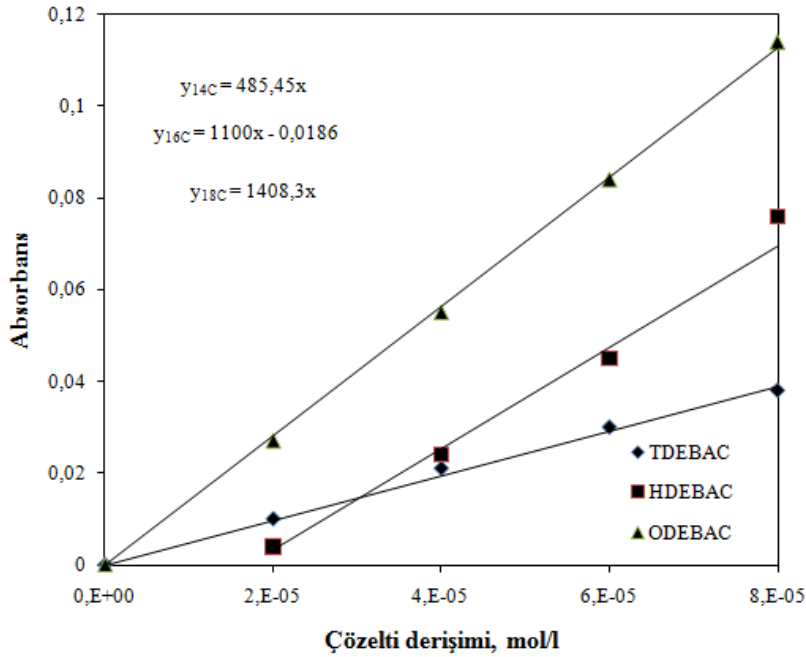
Kullanılan yüzeyaktif maddenin açık yapısal formülü incelendiğinde bir adet benzen halkası içerdiği görülmektedir. Bu özellik sulu çözeltideki derişimin nicel olarak UV ölçümü ile belirlenebileceğini göstermektedir. Daha önce benzer surfaktanlar kullanılarak zeolit adsorbsiyonu ile yapılmış olan çalışmada, taramalı UV ölçüm sonuçları baz alınarak, absorbansın 267 nm dalgaboyunda en yüksek tepe noktasına ulaştığı belirlenmiştir (Özyıldırım, 2010).

Çözeltideki yüzey aktif madde derişiminin belirlenmesi için bu dalga boyundaki tepe noktasına ait genliğin sayısal değeri kullanılmıştır. Her bir derişim aralığı için kalibrasyon doğrusu yeniden oluşturulmuştur. Kalibrasyon veri kümeleri Çizelge 3.4'te verilmiştir.

**Çizelge 3.4 :** Sürfaktanların kalibrasyon veri kümeleri.

$C_i$ , mol/l	Absorbans, $C_{14}$	Absorbans, $C_{16}$	Absorbans, $C_{18}$
$2 \times 10^{-5}$	0.010	0.004	0.027
$4 \times 10^{-5}$	0.021	0.024	0.055
$6 \times 10^{-5}$	0.030	0.045	0.084
$8 \times 10^{-5}$	0.038	0.076	0.114
$1 \times 10^{-4}$	0.048	0.088	-

Çizelge 3.4'teki veri kümeleri, UV ölçümlerinden elde edilmiştir. Absorbans olarak kaydedilen bu değerler nihai konsantrasyonu ve seyreltme oranlarını tayin etmek için Şekil 3.6'daki kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir. Çözeltinin ilk derişimini, kalibrasyon grafiğinden elde edilen denklemlerdeki eğime bölerek denge (nihai) konsantrasyonlar hesaplanmıştır.



**Şekil 3.6 :** Yüzey aktif maddelerinin (surfaktan) kalibrasyon eğrileri.

UV ölçümlerinden derişim değerleri hesaplanırken uygun derişim aralığına ait grafiğin kullanılması önemlidir. Absorbans değeri 1.0'dan yüksek olduğunda kalibrasyon grafiği doğrusallıktan sapmaktadır. Bu durumda çözelti, absorbans değerinin 1.0'dan düşük olduğu değerlere seyreltilerek derişimler hesaplanmıştır.

UV-Spektrofotometre kullanılarak yapılan ölçümlerde; farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış çözeltilerin UV-spektrumları çekilmiş, böylelikle her 3 yüzey aktif madde için de bu spektrumlarda en yüksek pik veren dalga boyu belirlenmiş ve adsorpsiyon deneyleri sonrası yapılan ölçümlerde, en yüksek pik veren spektruma ait dalga boyunun 267 nm olduğu saptanmıştır (Özyıldırım, 2010).

Daha sonra her 3 organik maddenin de, değişik konsantrasyonlarda standart çözeltileri hazırlanarak bu çözeltilerin, belirlenen dalga boyunda UV ölçümleri yapılmış ve kalibrasyon eğrileri çıkarılmıştır (Şekil 3.6). Alınan bu kalibrasyon eğrileri kullanılarak nihai derişim hesap yolu ile bulunmuştur.

### **3.3.4 FT-IR spektrum analizleri**

Adsorbat olarak benzen halkalı, azot ve amino grubu içeren kimyasalların (TDEBAC, HDEBAC, ODEBAC) kullanıldığı adsorpsiyon deneylerinde organik maddelerin farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin orijinal sepiyolit yüzeyine adsorpsiyon mekanizması, kantitatif olarak UV, kalitatif olarak IR-spektroskopisi ile tespit edilmiştir.

İnfrared (IR) spektrofotometre, katı yüzeyinde gaz ve sıvı adsorpsiyonun incelenmesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Hemen hemen bütün moleküller (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, vb. hariç) infrared ışınlarını adsorpladıklarından infrared spektrumu verirler (Gence, 1991). İnfrared spektrofotometre kantitatif analizden çok kalitatif analizlerde kullanılır. Her maddenin kendine özgü spektrumu vardır. Bu spektrumlardan yararlanılarak kalitatif analizler yapmak mümkündür.

İnfrared yöntemi kullanılarak yapılan ölçümlerde, granül numuneler kullanılmış ve bu numuneler bir hazırlık aşamasından geçirilmiştir: İlk önce, sepiyolit ile yüzey aktif maddeler etkileşime tabi tutularak adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bunun sonucunda yapılan santrafüjleme (katı-sıvı ayırımı) işleminden sonra çöken katı kısımdan çok az bir parça alınarak IR ölçümleri için ayrılmıştır.

Daha sonra bu numuneler, orijinal sepiyolit ile birlikte, 40°C sıcaklık altında etüvde 24 saat süreyle kurutulmuş ve desikatörde bir süre soğumaya bırakılarak ölçüme hazır hale getirilmişlerdir. Etüvde kurutulmuş orijinal sepiyolit ve yüzeyi adsorplanmış sepiyolit, adsorbat olarak kullanılan granül haldeki organik maddelerden alınan numunelerle birlikte, IR ölçümlerine hazır hale getirilmiştir.



Nemi alınmış numuneler, öğütülerek, boyutu küçültüldükten sonra cihaz üzerine 2mg alınarak yerleştirilmiştir. Toz haldeki elde edilen numunelerin oda sıcaklığındaki IR-analizleri,  $4000-650\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu aralığındaki bölgelerde *Spektrum One* marka FT-IR cihazı ile yapılmıştır. Son olarak ise cihaz üzerinde gerekli ayarlar yapılmış ve spektrumlar otomatik olarak cihaz tarafından çizilmiştir.

Elde edilen organo-kil IR-spektrumları, saf surfaktan ve orijinal kil spektrumları ile karşılaştırılmış ve gözlemlenen değişimler veya farklılıklar belirlenip literatürdeki benzer çalışmalardan elde edilen sonuçlarda göz önüne alınarak yorumlanmaya çalışılmıştır.

### **3.4 Teorik Çalışmalar Ve Yöntemler**

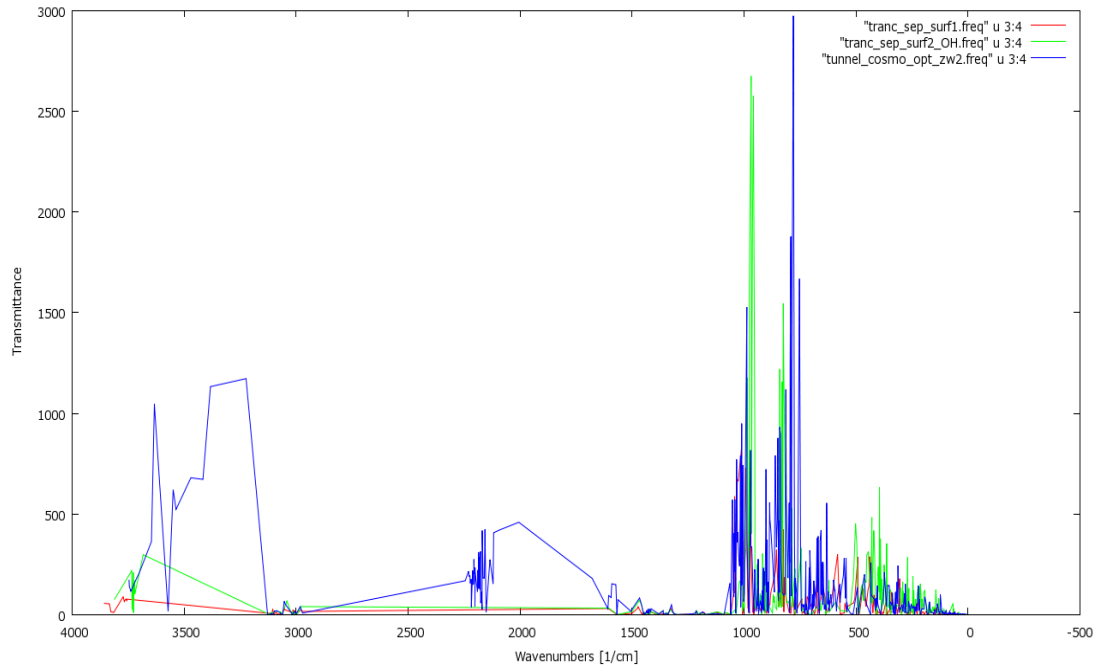
Bu çalışmada, kuvaterner amin tuzunun sepiyolit üzerine adsorpsiyon mekanizmaları hem deneysel hem de daha önce yapılmış deneysel çalışmalar (Sabah, 1998; Can, 2008, Özyıldırım, 2010; Sevim, 2010) göz önünde bulundurularak teorik olarak incelenmiştir. Bu bağlamda, deneysel olarak elde ettiğimiz sepiyolit, kuvaterner amin tuzu ve sepiyolit-kuvaterner amin tuzlarına ait FT-IR spektrumları, teorik olarak hesaplananlarla karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmaları yapabilmek için ilk olarak kuvaterner amin tuzunun sepiyolit kiline adsorbe olabileceği konumlar tespit edilmiştir. (Tüm olasılıkları denemek imkansız olacağı için, en önemli olabilecek konfigürasyonlar kimyasal sezgiyi de kullanarak belirlenmiştir.) Hem kuvaterner amin tuzunun hem de sepiyolit çok fazla sayıda atom içermesi nedeniyle, iki sistem de adsorpsiyon olgusunu incelemeye imkan verecek ölçüde küçültülmüştür.

Bahsedilen tüm adsorpsiyon pozisyonları, TURBOMOLE V6.1 (Ahlich, R., ve diğ., 1989) kuantum kimya paket programı ile hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar, hem gaz hem de örtük (implicit) çözücü ortamında su kullanılarak Turbomole paketinin Cosmo modülü ile yapılmıştır.

Kuvaterner amin tuzları ve kuvaterner amin tuzu-sepiyolit arasındaki etkileşimleri değerlendirmek amacıyla bu tezde incelenen tüm konfigürasyonlar (şekiller; yapılar), Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) ile optimize edilmiştir. YFT hesaplamalarında, yer değiştirme- korelasyon (exchange-correlation) fonksiyoneli olarak Perdew, Burke ve Ernzerhof (PBE) (Perdew, J.P., 1996) fonksiyoneli TZVP temel seti ile birlikte kullanılmıştır.

İncelen adsorpsiyon konfigürasyonları (ADS1, ADS2, ADS3, ADS4 ve tünel yapıları) çok büyük olduğu için, tüm YFT hesaplarında, kimlik çözünürlüğünün tayini (Resolution of Identity -RI) (Eichkorn, K., 1995) yaklaşırması kullanılmıştır.

RI hesapları için gereken yardımcı temel seti olarak da TZVP alınmıştır. YFT geometri optimizasyonlarından sonra, tüm konfigürasyonlar için FT-IR analizleri yapılmıştır. Bu analizlerden elde edilen titreşim modlarına ait frekanslar (şekil 3.7), deneysel olarak bulunanlarla karşılaştırılacaktır. şekil 3.7’de grafikler iki nokta arasında çizdirildiği için, yayvan bir eğri yerine keskin bir eğri karakteri görölmektedir.



**şekil 3.7 :** Teorik analizler sonucu elde edilen FT-IR spektrumları.

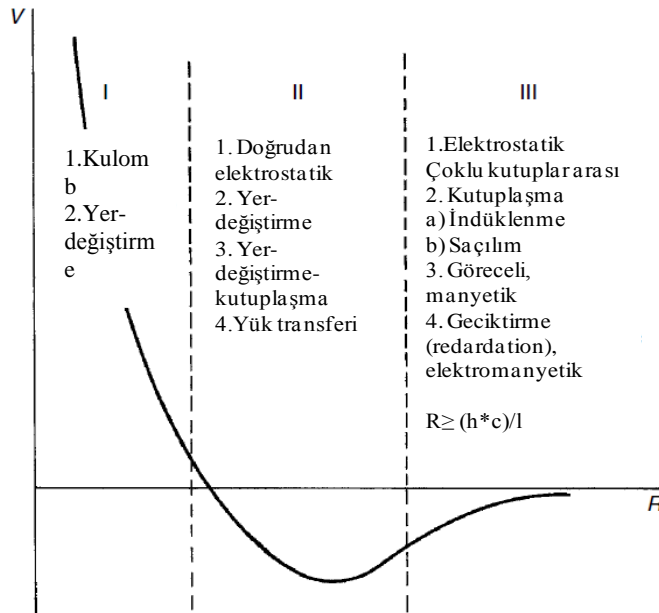
Standart YFT, dispersiyon etkileşmesini doğru tanımlayamadığı için, kuvaterner amin tuzu-sepiyolit arasındaki etkileşimler ikinci dereceden Møller-Plesset (MP2) ve ölçeklendirilmış spin bileşeni (spin-component scaled) MP2 (SCS-MP2) metotları ile TZVP temel seti kullanılarak incelenmiştir.

Genellikle, MP2 etkileşim enerjileri diğer metotların (single and double excitation coupled cluster theory including perturbative triple excitations (CCSD(T)) ve YFT ile birleştirilmış simetri adaptasyonlu perturbasyon teorisi (DFT-SAPT)) enerjileri ile karşılaştırıldığında daha düşük olmaktadır. Bu SCS-MP2 ile oldukça düzeltilmiştir (Tekin A., Jansen, G., 2007, Sanchez, E., ve diğer., 2008).

### 3.5 Moleküller Arası Etkileşimler

İki yada daha fazla molekül arasındaki etkileşimler moleküller arası (intermolecular) ve bir molekülün kendi içerisindeki etkileşimleri ise molekül içi (intramolecular) olarak isimlendirilmektedir. Bu çalışmada kuvaterner amin tuzu ve sepiyolit arasındaki moleküller arası etkileşimler incelenmiştir.

Moleküller arası etkileşimlerin sınıflandırılmasında moleküller arası mesafe baz alınabilir. Ancak bu kısa (short-range) ya da uzun mesafeli (long-range) etkileşimlerin fiziksel doğası hep aynı olmaktadır. Moleküller arası etkileşimler Şekil 3.8'de gösterilmiştir (Kaplan, 2006).



**Şekil 3.8 :** Moleküller arası etkileşimlerin sınıflandırılması

Şekil 3.8'de de görüldüğü üzere, bu sınıflandırma atomlar arası etkileşim potansiyeline bağlı olarak atomlar arası ayırım mesafesine göre yapılmaktadır. Buna göre bu üç bölgede şu etkileşimler ve özellikler gözlenmektedir:

I. bölge: Moleküler elektron kabuklarının örtüşmesinden dolayı itme kuvvetlerinin etkin olduğu kısa mesafeli bir bölgedir. Elektronik yer-değiştirme de baskındır.

II. bölge: İtme ve çekme kuvvetlerinin dengede olduğu bu bölge, van der Waals minimumunu da ihtiva etmektedir.

III. bölge: Moleküller arası etkileşimlerin çekici olduğu ve elektron alışverişinin ihmal edilebildiği bölgedir.

Moleküller arası etkileşimler iki farklı metot ile hesaplanabilmektedir. Bunlardan birincisi süpermoleküler yaklaşımdır ve etkileşim enerjisi sistemin toplam enerjisinden sistemi oluşturan tüm monomerlerin enerjilerinin çıkarılmasıyla elde edilir. Bu hesaplama daha çok MP2 ve CCSD(T) gibi elektron korelasyonu içeren teorik metotlarla geniş baz setleri kullanılarak yapılmaktadır.

Bu çalışmada süpermoleküler MP2 ve SCS-MP2 hesapları yapılmıştır. Bu hesaplamalarda dikkat edilmesi gereken bir nokta da “Basis Set Superposition Error (BSSE)” ortadan kaldırılması gerekliliğidir. Bu hata Counter-Poise (CP) yaklaşımı ile düzeltiler. CP düzeltmesinde monomerlerin enerjileri hesaplanırken diğer monomere ait baz setlerinin varlığı da hesaplamalarda kullanılır. Böylece daha doğru etkileşim enerjileri hesaplanabilmektedir.

Bu süpermoleküler hesaplamalara alternatif olarak etkileşim enerjileri moleküller arası pertürbasyon teorisinin (PT) bir varyantı olan Simetri Adaptasyonlu Pertürbasyon Teorisi (SAPT) ile de elde edilebilmektedir. Bu metodun en büyük özelliği toplam etkileşim enerjisinin birinci dereceden elektrostatik,  $E_{el}^{(1)}$ , ikinci dereceden indüksiyon,  $E_{ind}^{(2)}$ , ve dispersiyon,  $E_{disp}^{(2)}$ , terimlerine parçalanabilmesidir. Bu terimlerin hepsine, elektronların monomerler arasında değiştirilmesinden kaynaklanan bir de itici özellikli terimler eşlik etmektedir.

Bu terimler sırasıyla  $E_{exch}^{(1)}$ ,  $E_{exch-ind}^{(2)}$  ve  $E_{exch-disp}^{(2)}$  olarak gösterilirler. İkinci dereceden yüksek terimlerin etkisi  $\delta(HF)$  olarak gösterilip, süpermoleküler HF etkileşim enerjisi ile HF seviyesinde elde edilen elektrostatik, indüksiyon ve bunların exchange enerjilerin toplamının farkı şeklinde hesaplanabilmektedir. Toplam etkileşim enerjisi, bu komponentlerin bir toplamıdır. SAPT için gerekli olan monomer özellikleri YFT ile tanımlandığında (DFT-SAPT) verim ve hız oldukça artmaktadır. Hatta yoğunluk fitleme (density fitting) yaklaşırması ile (DF-DFT-SAPT) bu hesaplar daha da hızlı yapılabilmektedir. DFT-SAPT metodu özellikle CH- $\pi$  ve  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri için CCSD(T) ile yakın sonuçlar vermektedir.

### 3.6 Hesaplamalı Kimya Tekniklerine Genel Bir Bakış

Hesaplamalı kimya, kimyasal problemlerin, matematik ve sayısal metotlar kullanımıyla bilgisayar ortamında çözümlendirilmesi olarak adlandırılır.

Burada, incelenen sistemin toplam enerjisi genelde zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin yaklaşık olarak çözümü ile elde edilmektedir. Çözüm için uygulanan ilk yaklaştırma, elektronik ve nükleer (çekirdek) hareketlerin birbirinden ayrılmasıyla (nükleer pozisyonları sabit tutarak), Schrödinger denkleminin sadece elektronik dalga fonksiyonu için çözülmesi olarak bilinen Born–Oppenheimer yaklaşımıdır. Böylece, sistemin toplam elektronik enerjisi, elektronların birbirini itmesi, elektron–nükleer etkileşimleri ve elektronların kinetik enerjilerinin bir toplamı şeklinde hesaplanabilmektedir.

Nükleer pozisyonların sabit tutulduğu durumda, sistemin toplam enerjisi, yukarıda hesaplanan elektronik enerjiye, çekirdeklerin birbirini itmesinden kaynaklanan itme teriminin eklenmesiyle bulunur.

Genellikle, bu metotlarla, yapıların temel haldeki (ground state) optimize hali (bileşen atomların beklenen pozisyonlarının koordinatları), kesin ve göreceli (yakın) etkileşim enerjileri, elektronik yük dağılımları, dipol ve multipol momentleri, vibrasyonel (titreşimsel) frekansları, reaktivite ya da diğer ışınal (tayf) miktarları ve diğer partiküllerle kesitlerin çarpışmaları hesaplanabilmektedir.

Bu hesaplamalardan en önemlilerinden birisi moleküler sistemleri oluşturan atomların pozisyonlarını bulmaktır. Fakat moleküler sistemler çok fazla sayıda izomerler halinde temsil edilebilirler ve her bir izomer potansiyel enerji yüzeyinde (PES) bir noktaya tekabül etmektedir. Bu da en düşük enerjili yapıyı bulmayı güçleştirmektedir, çünkü mevcut izomer sayısı moleküldeki toplam atom sayısına bağlı olarak üstel şekilde artmaktadır. PES’ de ki en düşük enerjili yapı küresel (global) minimum olarak ve diğer minimumlarda yerel (local) minimum şeklinde adlandırılmaktadır. Bu tüm minimumlarda, PES’ in tüm atomik pozisyonlara göre birinci dereceden türevlerin sıfıra eşit olduğu yerlerdir. Tabiki bu noktalar iki yerel minimumu birbirine bağlayan bir geçiş (saddle) noktası da olabilirler. Bir izomerin yerel mi yoksa geçiş noktası mı olduğu, PES’in atom pozisyonlarına göre ikinci dereceden türevlerinin alınmasıyla anlaşılabilir.

Bu ikinci dereceden türevler Hessian matriksini de oluşturmaktadır. Hessian matriksinin elemanları atom pozisyonlarının sonlu olarak yer değiştirilmesiyle üretilebilir.

İlk olarak, her bir atom koordinatı için, bu koordinat küçük bir miktarda arttırılır ve bu yeni koordinatta birinci dereceden türev hesaplanır. Sonrasında, ilk koordinat küçük bir miktarda düşürülerek tekrar birinci dereceden türev hesaplanır. İkinci dereceden türev de, bu iki birinci dereceden türevlerin farkı ve ilk koordinattaki artış ve azalışın miktarı kullanılarak (adım büyüklüğü) elde edilir. Daha doğrusu, Hessian matrisinin elemanları, bu iki birinci dereceden türevlerinin farkının adım büyüklüklerine bölünmesi ile elde edilir. Hessian matrisinin köşegenleştirilmesi sisteme ait kuvvet sabitlerinin (Hessian matrisinin özdeğerleri) elde edilmesini sağlamaktadır. Bu özdeğerlerden de titreşim frekansları kolayca elde edilebilir.

Tüm özdeğerlerin pozitif olması, tüm frekansların reel (gerçek) ve sabit noktanın yerel minimum olmasını sağlamaktadır. Bir tek özdeğerin negatif (hayali bir frekans; imaginary frequency) olması ise, bu sabit noktanın geçiş yapısı olduğunu göstermektedir. Birden çok özdeğerin negatif olması ise, o zaman sabit nokta, daha karmaşık ve çok az ilgili bir yapıdır.

Hesaplamalı kimya farklı teorik metodlar şeklinde gelişmektedir. Temelde bu teorik metodlar arasındaki en önemli fark hesaplamaların doğruluk derecesi ya da hata oranıdır.

Bu yöntemler, ab-initio, yarı-ampirik (deneysel) ve moleküler mekanik (MM) şeklinde 3 ana sınıfa ayrılabilir. Yüksek doğruluk dereceli yöntemler (ab-initio) tipik olarak sadece küçük sistemler için uygulanabilmektedir. Bunlar tamamen temel kanunlara (first principles) dayanmaktadır. En temel ab-initio metod Hartree-Fock (HF) teorisine dayanmaktadır. HF teorisinin daha da geliştirilmesiyle Post-HF olarak da adlandırılan Møller-Plesset (MPn), küme birleşimi (coupled cluster) ve konfigürasyon etkileşimi (CI) gibi daha doğru sonuçlar üreten teoriler de mevcuttur. HF ve Post-HF metodlarının hepsinde, sistemi  $3n$  değişkene sahip ( $n$  sistemdeki toplam elektron sayısıdır) dalga fonksiyonu temsil etmektedir. Bu metodların yanında sadece sistemin elektron yoğunluğunun kullanıldığı Yoğunluk Fonksiyonel Teori (YFT) de mevcuttur.

Doğruluk derecesi daha düşük olan yöntemler ampirik yada yarı-ampirik olarak adlandırılmaktadır. Bunun nedeni ise teorisinin bazı kısımlarını yaklaşık bir şekilde hesaplayabilmek için, atom veya moleküllerin kabul edilebilir modellerinden elde edilen deneysel sonuçların kullanılmasıdır.

MM ise doğruluğu en düşük olan metottur. Burada, sistemin toplam enerjisi, kovalent (bağ yapma, bağ açısı ve dihedral) ve kovalent olmayan (van der Waals etkileşimleri, H-bağları) elemanların bir toplamı şeklinde tamamen ampirik olarak hesaplanmaktadır.

Bu çalışmada, ab initio metotlardan YFT, MP2 ve SCS-MP2, çeşitli kuvaterner amin tuzu-sepiyolit konfigürasyonları için etkileşim enerjilerini hesaplamak için kullanılmıştır. Bu enerjilerin hesaplanmasında süpermoleküler yaklaşım kullanılmıştır.

### 3.6.1 Ab-initio yöntemler

Ab-initio ya da “first principles” olarak da isimlendirilen elektronik yapı metotları en doğru teorik sonuçları üretirler ve buna paralel olarak bilgisayar kaynaklarına en yoğun şekilde ihtiyaç duymaktadırlar. Terim olarak ab-initio hesaplamaların kuantum mekanik yasalara (elektronların yükleri ve kütlelerine ve atomik çekirdeğe), termodinamik istatistiklere ve bazı fizik sabitlerine (ışığın hızına ya da Plank sabitine) dayandırıldığını ima etmektedir. Latince kökenli bir terim olan ‘Ab-initio’ başlangıçtan anlamına gelmektedir.

Elektronik yapı yöntemlerinden olan Ab-initio, en doğru ve bilgisayarın yoğun kullanıldığı bir metottur. Ab-initio metotların en büyük dezavantajı, küçük sistemlere uygulanabiliyor olmasıdır. Ama yine de, yeni geliştirilen yaklaşımlarla (yoğunluk fitleme (density fitting) ya da diğer ismiyle kimlik çözündürme (resolution of identity) ab-initio metotlar daha büyük sistemler için de çalışılabilir hale getirilmiştir. Tabii ki, burada bilgisayar sistemlerinin elverişliliği de hesaplama sistemlerinin büyüklüğüyle ilişkilidir.

Bir ab-initio hesaplama için iki ögenin belirlenmesi gerekmektedir: teorik metot ve baz seti. En temel ab-initio metodu Hartree-Fock (HF) teoridir. HF’ in en büyük dezavantajı elektron korelasyonu etkilerini açıklayamamasıdır. Bu, özellikle moleküller arası etkileşimlerde önemli bir role sahip dispersiyon kuvvetlerin belirlenmesinde etkili olmaktadır.

Bundan dolayı, HF, post-HF olarak da adlandırılan daha yeni metotlarla bu eksikliğinden arındırılmaya çalışılmıştır. Bu post-HF metotlarından ilki Møller-Plesset (MP) perturbasyon teoridir.

MP teorisi içerdiği terim sayısına bağlı olarak ikinci dereceden (MP2), üçüncü dereceden (MP3) ve dördüncü dereceden (MP4) şeklinde tanımlanabilmektedir. Bunun dışında, coupled cluster (CC) ve konfigürasyon etkileşimi (CI) gibi MP' den daha doğru sonuçlar üreten yöntemler de vardır.

Özellikle, tek, çift ve perturbatif üçlü uyarılmaları içeren CC (CCSD(T)) metodu, referans hesaplama seviyesi olarak yaygınca kullanılmaktadır. Fakat, bu metodu küçük sistemler için dahi, büyük bir baz seti ile kullanmak olanak dışıdır. Tek ve çift uyarılmaları içeren coupled cluster (CCSD) metodu, CCSD(T)' ye göre çok daha hızlıdır. CC metotlarına benzer şekilde CI metotları da içerdikleri uyarılma derecesine bağlı olarak isimlendirilmektedir. En hızlı CI, tek ve çift uyarılmaları içeren CISD' dir. Eğerki dalga fonksiyonu tüm olası uyarılmaların bir toplamı şeklinde ifade edilmişse, bu tam (full) CI olarak adlandırılmaktadır ki, bu metot en doğru sonucu vermektedir. Aşağıda, ab-initio metotların doğruluk dereceleri karşılaştırmalı bir şekilde verilmiştir:  $HF \ll MP2 < CISD \approx MP4 \approx CCSD < CCSD(T) < CCSDT < Tam\ CI$ .

### **3.6.1.1 Hartree-Fock metodu –HF**

HF yöntemi, ab-initio hesaplamalarının en temelini oluşturmaktadır. Aynı zamanda, Moleküler Orbital (MO) teorisinde ilk adımları olarak kabul edilebilir. MO teorisinde, sistemdeki her elektronun hareketi tek-parçacık dalga fonksiyonu (orbital) tarafından tanımlanabilmektedir. Buradaki temel kabul, herhangi bir elektronun hareketinin sistemdeki diğer elektronların hareketlerine tam olarak bağımlı olmamasıdır.

HF teorisinde, sisteme ait dalga fonksiyonu tek-parçacık dalga fonksiyonlarının bir ürünü şeklinde ifade edilmektedir. Aynı zamanda bu toplam dalga fonksiyonu, Pauli' nin dışarlama (exclusion) prensibine (iki elektronun yeri değiştiğinde dalga fonksiyonu antisimetrik olmalıdır) de uymalıdır. Bu kısıtlamalar altında dalga fonksiyonu, bir Slater determinanı halinde yazılabilir. Bu determinanttaki her orbital aynı zamanda elektronun spini hakkında da bilgiye sahiptir. Bundan dolayı, Slater determinantındaki her bir eleman bir tek-parçacık spin orbitalidir. Böylece, kuvantum mekaniğin iki gerekliliği de bu Slater determinanı ile sağlanmaktadır.



Bunlardan birincisi, elektronların birbirlerinden ayırd edilemiyor olması, diğeri de fermionların (elektron bir fermiondur) dalga fonksiyonlarının antisimetrik (iki elektronun yer değiştirmesi halinde dalga fonksiyonunun sadece işareti değişir) olmasıdır. Bu determinantta iki elektronun yerlerini değiştirmek determinanttaki iki kolonun yer değiştirmesine denktir. Burada şunu da hatırlatmakta fayda vardır: Slater determinantındaki orbitaller de baz setleri fonksiyonlarından oluşmaktadırlar. Bu fonksiyonlar orbital katsayıları ile çarpılarak daha düşük enerjiye karşı gelen dalga fonksiyonunun elde edilmesinde kullanılır.

Bir HF hesabı ilk olarak bu orbital katsayılarının yarı-deneysel olarak tahmini ile başlar. Elde edilen dalga fonksiyonu ile hem enerji hesaplanır hem de yeni orbital katsayıları hesaplanır. Bu prosedür ardışık bir şekilde, enerji ve orbital katsayılarının artık değişmediği duruma kadar devam eder. Böylece, bir değere yaklaşan bir hesaplama yapılmış olur. Fakat her zaman hesaplamaların bir değere yaklaşması garanti değildir.

HF prosedürün bir versiyonunda orbitaller eşleşmiş ve eşleşmemiş elektronları temsil edecek biçimde temsil edilebilirler. Eğerki molekül singlet dönmeli (spin) ye sahipse, her bir elektron çiftindeki  $\alpha$  ve  $\beta$  dönmeli elektronlar için aynı uzaysal (spatial) orbital fonksiyonu kullanılabilir. Bu kısıtlandırılmış HF (RHF) olarak adlandırılmaktadır.

Eşleşmemiş elektronlara sahip moleküller için HF dalga fonksiyonunu oluşturmak için iki teknik vardır. Bunlardan birincisi  $\alpha$  ve  $\beta$  elektronları için ayrı ayrı bir orbitaller oluşturmaktır. Bu kısıtlanmamış HF (UHF) olarak adlandırılmaktadır. Böylece, eşleşmiş elektronlar aynı uzaysal dağılıma sahip olmamaktadırlar. Bu dönme kirlenmesi (spin contamination) olarak adlandırılan bir hata oluşturmaktadır hesaplamalarda. Genellikle bu hata ihmal edilecek kadar küçüktür.

Açık-kabuklu (open-shell) (eşleşmemiş elektronu olan) moleküller için dalga fonksiyonu oluşturmanın bir yoluda kısıtlandırılmış açık-kabuklu HF (ROHF) metodudur. Bu metotda, eşleşmiş elektronlar aynı uzaysal orbitallere sahiptirler. Bundan dolayı da, dönme kirlenmesi mevcut değildir. ROHF tekniği hem kodlama açısından hem de işlem süresi olarak UHF' e göre daha pahalıdır. RHF tekniği elektronların eşleşmiş biçimde kalmasına neden olmaktadır.

Bundan dolayı, elektronların eşleşmemiş olması gereken durumlarda bu hesaplar yalnız sonuçlar verirler. Örneğin,  $H_2$  için bağ uzunluğunun artırılarak yapılan RHF hesaplamaları  $H_2$  nin iki H atomundan ziyade,  $H^+$  ve  $H^-$  olarak parçalandığını (dissociation) göstermektedir. Halbuki, UHF metodu genellikle parçalanmayı daha doğru vermektedir.

### 3.6.1.2 Post Hartree-Fock metodları

HF hesaplamalarının en önemli sıkıntısı elektron korelasyonunu içermemesidir. Bu, HF in elektronların birbirlerini itmesini tam olarak ifade etmek yerine ortalama olarak ele alıyor olmasıdır. HF teorisinde bir atom etrafındaki bir noktada bir elektronun buluma ihtimali diğer elektronlara olan uzaklığı göz önüne alınmadan sadece çekirdekten uzaklığına göre belirlenmektedir. Bu tabiki fiziksel olarak doğru değildir.

Bu eksikliğin giderilmesi için diğer hesaplama metodları genellikle bir HF hesabı ile işe başlarlar ve sonrasında elektron korelasyonunu düzeltmeye çalışırlar.

Bu metotlardan bazıları, Møller-Plesset pertürbasyon teorisi (MPn, n=2,3,4, n düzeltme seviyesidir), genelleştirilmiş valens bağ metodu (generalized valence bond), çoklu konfigürasyonlu kendi içerisinde uyumlu alan (multi-configurational self-consistent field), konfigürasyon etkileşimi (configuration interaction) ve birleştirilmiş küme teorisidir (coupled cluster). Yukarıda da değinildiği gibi elektron korelasyonu özellikle dispersiyon etkileşimlerinin baskın olduğu sistemlerde önemi ortaya çıkmaktadır ve düzeltilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmamızda post-HF metodlarından MP2 ve SCS-MP2 yaklaşımları kullanılmıştır. Bu yüzden, aşağıdaki bölümde MPn teorisi kısaca açıklanmıştır.

### 3.6.2 Møller-Plesset pertürbasyon teorisi

Møller-Plesset Pertürbasyon Teorisi (MPPT) ile sistemin enerjisi, Hartree-Fock metodundan elde edilen enerjiye elektron korelasyonunun da eklenmesiyle bulunmaktadır. Yukarıda da değinildiği gibi kullanılan düzeltme seviyesine göre ikinci dereceden (MP2), üçüncü dereceden (MP3), dördüncü dereceden (MP4) vb. şeklinde isimlendirilmektedir. MP2 de HF enerjisine minimum miktarda korelasyon eklenmiştir ve en yaygın olarak kullanılan metottur.

Bunun yanında, MP3 ve MP4 hesaplamaları da oldukça yaygın kullanılmaktadır. MP4 hesabının kesinliği, tek ve çift uyarılmaları içeren konfigürasyon etkileşimi (CISD) metoduna yakındır. MP5 ve diğer daha yüksek hesaplamalar, hesaplama zorluğu nedeniyle oldukça nadirdir.

MP hesaplamaları HF de olduğunun aksine varyasyonel değildir. Bundan dolayı, MP2 enerjileri gerçek enerjiden daha düşük elde edilebilir. Kimyasal sistemin doğasına bağlı olarak, daha yüksek pertürbasyon seviyelerinin kullanımı ya enerjiyi kademeli şekilde düşürerek gerçek enerjiye yaklaşım sağlar yada bir seviyeden diğerine geçildiğinde enerji bazen artabilir yada düşebilir örneğin MP2 gerçek enerjiden daha düşük bir enerjiye, MP3 daha yüksek bir enerjiye, MP4 daha düşük bir enerjiye vb. sahip olabilir.

Rayleigh-Schrödinger Pertürbasyon Teorisi (RSPT) olarak da bilinen basit bir pertürbasyon teorisi olan MPPT, çok sistemli teorinin (Many Body Theory) en geniş uygulaması olan çok parçacıklı problemlere (many particle problem) uygulanabilmektedir.

RSPT, çok elektronlu sistemlerin (many body problems) en önemlisi olan  $N$ -elektronlu sistemlere de uygulanabilmektedir. Korelasyon enerjisi için bir pertürbasyon genişlemesi elde etmek için, sıfıncı dereceden HF Hamiltonian'ı seçilmektedir. RSPT ile birlikte seçilen bu Hamiltonian, C. Møeller ve M.S. Plesset tarafından kuantum kimyasında  $N$ -elektronlu sistemlere uygulanmıştır. Bu yüzden bu teori MPPT ya da kısaca en genel MBPT teorisinin özel bir varyantı olan  $N$ . derece için MPN olarak adlandırılmaktadır. MPPT de sarsılmış (perturbed) Hamiltonian, HF Hamiltonian'ına (sarsılmamış (unperturbed))  $V$  ile ifade edilen pertürbasyonun eklenmesiyle elde edilir. Burada ki pertürbasyon ( $V$ ) korelasyon enerjisidir ve aslında  $\lambda$  gibi boyutsuz bir parametre ile çarpım halindedir. Eğerki pertürbasyon yok ise  $\lambda$  sıfıra eşittir ve tam bir pertürbasyon varsa  $\lambda$  bire eşittir. Buradaki amacımız, sarsılmış sistemdeki enerjiyi elde etmektir. Bundan dolayı hem enerji hemde dalga fonksiyonu  $\lambda'$  ya bağlı olarak power serisine açılır. Böylece, ardışık olarak tüm sarsılmış dalga fonksiyonları ve bunlara tekabül eden enerji değerleri hesaplanır.

MP2 enerjisi, denklem 3.10 da gösterildiği gibi, elektronların paralel ve anti-paralel spinlerin korelasyon enerjilerinin toplamı olarak hesaplanmaktadır.

$$E_{\text{corr}}(\text{MP2}) = E_{\text{corr}}(\downarrow\downarrow) + E_{\text{corr}}(\uparrow\downarrow) \quad (3.10)$$

Ancak HF teorisi spin korelasyonu olarak, paralel spinlerle büyük miktarda elektron korelasyonu içermektedir. Böylece zıt yönlü paralel (anti-paralel) elektronların korelasyonu için enerjiyi ölçeklendirmek gerekir, çünkü bunlar toplam enerjiye eşit miktarda katkı yapmazlar. Denklem 3.11 de Grimme' in önerdiği ölçeklendirilme görülmektedir (Grimme, S., 2003).

$$E_{\text{corr}}(\text{SCS-MP2}) = c_1 \cdot E_{\text{corr}}(\downarrow\downarrow) + c_2 \cdot E_{\text{corr}}(\uparrow\downarrow) \quad (3.11)$$

Burada  $c_1$  ve  $c_2$  ölçeklendirilme parametresidir ve Grimme' in bu faktörler için önerisi  $c_1 = 0.3$  ve  $c_2 = 1.2$  olmuştur. Düzeltilmiş bu MP2 enerjisi, ölçeklendirilmiş dönme bileşenli (spin component scaled (SCS)) MP2 olarak adlandırılır. Denklem 3.10'a göre, genel anlamda MP2 enerjisi, tahmin edilen değerden daha fazla çıkmaktadır. SCS-MP2 yöntemi ile de korelasyon enerjisini daha düşük hesaplamaktadır.

Böylece daha doğru sonuçlar elde edilmektedir. Bu durum aynı zamanda etkileşim enerjisi hesaplamalarında da karşımıza çıkmaktadır. Genellikle MP2 etkileşim enerjilerini SCS-MP2' ya göre daha büyük vermektedir.

Yukarıda bahsedilen HF ve post-HF gibi dalga fonksiyonuna bağlı metotların yanında elektron yoğunluğu kavramını kullanılan Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) de sıkça kullanılan bir metottur. Hesaplama süresi olarak HF' e yakın olmasına rağmen genellikle elde edilen sonuçlar HF' den daha doğrudur. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (YFT) olarak bilinen hem yer değiştirme hem de yaklaşık da olsa korelasyon enerji tanımını içererek hesaplama yapmaktadır. Bundan dolayı YFT özellikle geometri optimizasyonunda sıkça kullanılmaktadır. Bundan sonraki bölümde YFT ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

### 3.6.3 Yoğunluk fonksiyoneli teorisi

YFT özellikle son yıllarda popüler hale gelmiştir. Bunun nedeni yukarıda da belirtildiği gibi hesaplama süresi olarak diğer dalga fonksiyonu metotlarına göre daha hızlı olmasına rağmen o metotlara yakın doğrulukta sonuçlar üretebilmesidir.

YFT yi diğer ab-initio metotlarından ayıran en önemli özelliği moleküllerin enerjisinin dalga fonksiyonunun yerine elektron yoğunluğunun kullanılmasıyla bulunmasıdır.

Bu teori 1964'te Hohenberg ve Kohn tarafından geliştirilerek ortaya atılmıştır. Bu çalışmalarında, Hohenberg ve Kohn ilk olarak şunu ispatlamaktadırlar: “dış potansiyel ( $V_{ext}$ ), yoğunluğun ( $\rho$ ) bir fonksiyoneli;  $V_{ext}$ ' i de toplam Hamiltonian' ı tanımladığından çok parçacıklı sistemin temel hali  $\rho$ ' nun bir fonksiyoneli”. Temel halin enerjiside ( $E_0[\rho_0]$ ), temel halin elektron yoğunluğunun ( $\rho_0$ ) fonksiyoneli olarak hesaplanmaktadır.

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] \quad (3.12)$$

Burada,  $T[\rho_0]$  elektronların kinetik enerjisini,  $E_{ee}[\rho_0]$  elektronlar arası Coulomb etkileşimini (elektronların birbirlerini itmesi) ve  $E_{Ne}[\rho_0]$  de çekirdek elektron etkileşimini ifade etmektedir. Bu terimlerden sadece  $E_{Ne}[\rho_0]$  sisteme bağımlıdır diğer ikisi ise sistemden bağımsızdır (hesaplama için atom numarası atom yarıçapı gibi bilgiye ihtiyaç yoktur).

Bu iki terim birlikte Hohenberg-Kohn fonksiyoneli ( $F_{HK}[\rho_0]$ ) olarak isimlendirilmektedir. Ne yazık ki, bu iki teriminde açık halleri bilinmemektedir. Bilinmiş olsaydı, bu iki terim sisteme bağımlı olmadığı için en küçük moleküllerden DNA gibi çok büyük moleküllere kadar rahatlıkla uygulanabilirdi. Fakat en azından,  $E_{ee}[\rho_0]$  için klasik Colulomb kısmını ( $J[\rho]$ ) açık bir şekilde bilmekteyiz. Böylece,  $E_{ee}[\rho_0]$ ' yi aşağıdaki gibi tekrar yazabiliriz:

$$E_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (3.13)$$

Bu denklemde,  $E_{ncl}[\rho]$  elektron-elektron etkileşimdeki klasik olmayan kendi-kendine etkileşim düzeltmesi (self-interaction correction), yer değiştirme (exchange) ve Coulomb korelasyonları gibi katkıları içermektedir. Görüldüğü gibi,  $T[\rho]$  ve  $E_{ncl}[\rho]$ ' yi tam olarak ifade edebilen fonksiyoneller bulmak YFT' de ki en önemli eksikliği ortadan kaldıracaktır.

Hohenberg-Kohn teorisinin bir uygulaması Kohn ve Sham (Kohn, W., Sham, L. J., 1965) tarafından HF metoduna benzer bir şekilde formüle edilmiştir. Bu formülasyonda, elektron yoğunluğu HF orbitallerinde olduğu gibi baz fonksiyonlarının lineer birleşimi şeklinde ifade edilmektedir.

Khon-Sham orbitalleride denen bu baz fonksiyonlarından bir determinant elde edilir. Bu determinanttaki orbitaller enerjiyi hesaplamakta kullanılır.

Kohn-Sham formülasyonunun temelinde incelenen sistemin etkileşmeyen (non-interacting) ve etkileşen olarak ikiye ayrılması yatar. Etkileşmeyen referans sistem için gerçek kinetik enerjinin büyük bir kısmı doğru bir şekilde hesaplanmış olur. Yukarıda da değinilen klasik olmayan etkiler etkileşmeyen faktörlerdir. Büyüklükleri az olan faktörler de yaklaşık fonksiyoneller yardımıyla hesaplanabilir.  $F_{HK}[\rho_0]$ ' a benzer bu fonksiyonel aşağıdaki yazılabilir:

$$F[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (3.14)$$

Burada,  $T_S[\rho]$  etkileşmeyen sistemdeki kinetik enerjidir ve  $E_{XC}[\rho]$  da yer değiştirme-korelasyon (exchange-correlation) enerjisidir ve aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır:

$$E_{XC}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_C[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (3.15)$$

Görüldüğü gibi,  $E_{XC}[\rho]$ , etkileşmeyen sistem için hesaplanan kinetik enerji ( $T_S[\rho]$ ) ve elektron-elektron etkileşiminin ( $J[\rho]$ ) sistemin gerçek kinetik enerjisi ( $T[\rho]$ ) ve elektron-elektron etkileşimden ( $E_{ee}[\rho]$ ) çıkarılmasıyla bulunmaktadır. Burada,  $T_C[\rho]$ ,  $T_S$  tarafından açıklanamayan kinetik enerjidir. Böylelikle,  $E_{XC}$  bilinmeyen tüm terimleri içeren bir fonksiyonel haline gelmektedir. Bu nedenle, daha doğru sonuçların elde edilmesi seçilen  $E_{XC}$ ' ye bağlıdır.

$E_{XC}$  için önerilen ilk form elektronların tekdüze elektron gazı (uniform electron gas) (elektronlar pozitif bir arkaplan üzerinde hareket etmektedirler ki böylece toplam sistem nötraldir) içerisinde hareket ettiklerinin kabul edilmesiyle türetilmiştir. Bu forma yerel yoğunluk yaklaşımı (local density approximation (LDA)) denmektedir ve çok doğru sonuçlar üretmemektedir. LDA fonksiyoneli daha doğru bir hale getirmek için, herhangi bir noktada yoğunluğun yanısıra yoğunluğun türeviden kullanılmıştır. Türevli bölüm gerçek elektron yoğunluğundaki homojensizliği ifade etmektedir. Bu fonksiyonel formuna türev açılımlı yaklaşım (gradient expansion approximation (GEA)) denmektedir ve elektron yoğunluğunun tekdüze olmadığı ve yavaşça değiştiği sistemlerde kullanılmaktadır. Fakat tahminlerin aksine GEA yeterince doğru sonuçlar vermemekte hatta bazı durumlarda LDA' den daha kötü davranmaktadır.

Bunun nedeni yer değiştirme-korelasyon boşluğunun (hole) LDA' e nazaran çoğu özelliğini kaybetmesidir. Bu özelliklerin bozulmadan kalması için GEA' e çeşitli kısıtlamalar eklenebilir.

Elde edilen fonksiyoneller genelleştirilmiş türev yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation (GGA)) olarak isimlendirilmektedir. GGA fonksiyonelleri genellikle yer değiştirme ve korelasyon katkıları halinde ikiye ayrılırlar. Yer değiştirme kısmı, LDA yer değiştirmesinden bir ampirik terimin çıkarılmasıyla elde edilir. Bu terim için iki farklı yaklaşım vardır. Birincisi, Becke' nin fonksiyoneli (Becke, 1989) ve kısaca B ile yada B88 olarak kısaltılmaktadır. Becke' nin formuna benzer diğerleri de FT97, PW91 ve CAM(A) ve CAM(B)' dir. İkinci formdakiler ise B86, P, LG ve PBE' dir. Örneğin, yarı-deneysel parametre içermeyen PBE' nin açık hali aşağıda verilmiştir.

$$F^{P86} = \left( 1 + 1.296 \left( \frac{s_{\sigma}}{(24\pi^2)^{1/3}} \right)^2 + 14 \left( \frac{s_{\sigma}}{(24\pi^2)^{1/3}} \right)^4 + 0.2 \left( \frac{s_{\sigma}}{(24\pi^2)^{1/3}} \right)^6 \right)^{1/15} \quad (3.16)$$

Burada  $s_{\sigma}$  yerel homojensizlik parametresidir ve yukarıda bahsedilen tüm GGA fonksiyonelleri  $s_{\sigma}$ ' nin bir fonksiyonudur. Aynı zamanda bazı yarı-deneysel parametrelerde içermektedirler. Genellikle GGA korelasyon terimleri daha karmaşık analitik formlara sahiptir ve fiziksel bir bir mana içermemktedirler.

Kohn-Sham orbitalleri matematiksel olarak HF orbitallerine denk değildir ama bir moleküldeki elektronların hareketini tanımlayabilmektedir. YFT orbital özdeğerleri, HF orbitalleriyle uyumlu olan deneysel olarak fotoelektron spektroskopisi metodundan elde edilen enerjilerle uyuşmamaktadırlar.

YFT' de bir yoğunluk fonksiyoneli, elektron yoğunluğunun enerjisini hesaplamakta kullanılır. Bir fonksiyonel, bir fonksiyonun fonksiyonudur. Burada, yoğunluk fonksiyoneli, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonudur. Ne yazık ki, yoğunluk fonksiyonelin gerçek formu bilinmemektedir. Bundan dolayı, avantajları ve dezavantajları olan birçok fonksiyonel geliştirilmiştir. Bu alan hala YFT' nin aktif konularından biridir. Bu fonksiyonellerden bazıları kuantum mekanik hesaplamaları yardımıyla bazıları da deneysel sonuçları en iyi şekilde tekrar üretebilen fonksiyon formlarının parametrelendirilmesiyle üretilmektedir. Elektron yoğunluğunu kullanmanın en büyük avantajı üç-boyutlu Coulomb itmesi integrallerinin hesaplanmasında ortaya çıkmaktadır. Böylece, elektron korelasyonunun bir kısmı da bu terim ile hesaplanmaktadır. Bu hesaplamalar HF' e göre daha hızlı ve daha doğrudur. Daha iyi YFT fonksiyonelleri kullanıldığında MP2' ya yakın doğrulukta sonuçlar elde edilebilir.

### 3.7 Baz Setleri

Baz setleri atomlardaki orbitallerin şeklinin tanımlayan fonksiyon setleridir. Moleküler orbitaller ve sistemin dalga fonksiyonu baz fonksiyonlarının lineer bir kombinasyonu (LCAO) alınarak elde edilirler. Hesaplamalarda kullanılan baz setleri hesaplamaların kalitesini doğrudan etkilemektedir. Bu yüzden olabildiğince geniş baz setleri seçilmelidir fakat bu da hesaplama süresini oldukça artırmaktadır.

Elektronik yapı hesaplamalarında yaygın olarak iki tip baz fonksiyonu kullanılmaktadır. Bunlar gaussian (GTO) ve slater tip orbitaller (STO) olarak bilinmektedir. Başlarda bu atomik orbitaller (AOs) sadece STO olarak kullanılırken, daha sonra F. Boys, STO' lardan hesaplama açısından daha tasarruflu olan, GTO' ları geliştirmiştir. GTO' ların diğer bir avantajı ise, dört merkezli integralleri iki merkezli integrallere indirgeyebilmektedir. Aynı zamanda GTO' lar lineer olarak birleştirilerek STO' lara yakın fonksiyonlar elde edilebilir.

En küçük baz seti minimum baz seti (minimal basis set) olarak adlandırılır. Bunlardan en popüler olanı STO-3G setidir. Bu isimlendirme, bir STO orbitalinin 3 GTO orbitalinin birleştirilmesiyle yaklaşık olarak elde edilebileceğini göstermektedir. Böyle bir birleştirme işlemi her bir orbital için kullanılabilir. Genellikle bu setler büyük moleküller için kullanılmaktadır.

Diğer bir baz seti de, çoğunlukla Pople baz seti olarak bilinmektedir, 6-31G şeklinde gösterilmektedir. Burada herbir nüvedeki (core) orbital 6 GTO' un birleştirilmesiyle ve herbir valans orbitali de 3 ve 1 tane GTO' dan oluşan iki fonksiyonun birleştirilmesiyle elde edilmektedir. Bu baz setleri özellikle organik moleküller için kullanılmaktadır. Diğer Pople baz setleri de 3-21G, 4-31G, 4-22G, 6-21G, 6-311G ve 7-41G' dir.

Pople baz setleri bir yada iki tane yıldız işareti eklenerek değiştirilebilir, örneğin 6-31G\* yada 6-31G\*\*. Bir yıldız hidrojen dışındaki tüm atomlara bir d orbitalinin eklendiğini göstermektedir. İki yıldız ise hidrojen atomunda p fonksiyonlarının eklendiğini göstermektedir.

Bunlar kutuplaşma (polarization) fonksiyonları olarak adlandırılmaktadır ve dalga fonksiyonu şeklinde değiştirmek için daha rakat hareket edebilmektedir. Kutuplaşma fonksiyonları daha doğru geometri ve titreşim frekansların elde edilmesi için kullanılırlar.



Pople baz setlerine aynı zamanda bir yada iki tane artı işareti de eklenebilir, örneğin 6-31+G\* ya da 6-31++G\* gibi. Tek bir artı işareti hidrojen dışındaki tüm atomlara bir dağınık (diffuse) fonksiyonun eklendiğini göstermektedir. İkinci artı işareti ise tüm atomlara bir dağınık fonksiyonun eklendiğini göstermektedir.

Dağınık fonksiyonlar küçük katsayılı GTO' lardır ve dalga fonksiyonunun çekirdekten uzak olduğu durumlarda şeklini ifade ederler. Daha çok elektron yoğunluk dağılımının büyük olduğu anyonlar için kullanılırlar. Aynı zamanda van der Waals etkileşimlerinde olduğu gibi uzun mesafeli etkileşimleri tanımlamak için de kullanılırlar. Dağınık fonksiyon ihtiva eden baz setlerine genişletilmiş (augmented) baz setleride denmektedir.

Diğer bir baz seti isimlendirmesi de kaç tane birleştirme olduğunu göstermektedir. Örneğin, TZV üçlü zeta valansı (triple zeta valence) simgelemektedir ve 6-311G baz seti gibi üç tane valans birleştirmesi ihtiva ettiğini göstermektedir. SZ ve DZ de tek bir zeta ve ikili zeta birleştirmeleri olduğunu ifade etmektedir. Bu baz setlerinde ki P harfi ise kutuplaşma fonksiyonlarının içerildiğini göstermektedir. Bu baz setleri Ahlrichs tarafından geliştirilmiştir ve yine Ahlrichs tarafından geliştirilen Turbomole programında kullanılması önerilmektedir. Bu baz setleri de genişletilebilir, örneğin aug-cc-pVDZ gibi. Burada “aug” bu baz setinin genişletilmiş olduğunu göstermektedir. “cc” de bu baz setinin korelasyon – tutarlı (corelation - consistent) olduğunu ifade etmektedir. Bu da bu baz setlerinin korelasyon içeren hesaplamalar için performanslarının optimize edildiğini göstermektedir. “p” ise kutuplaşma fonksiyonlarının tüm atomlar için içerildiğini ifade etmektedir.

Son olarak “VDZ” (ikili zeta) valens orbitallerinin iki birleştirmeye elde edildiğini göstermektedir. Korelasyon – tutarlı baz setleri Dunning ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Dunning baz setleriyle çok doğru sonuçların elde edilir ve yaygın olarak etkileşim enerji hesaplamalarında kullanılmaktadırlar.

#### **4. DENEYSEL VE TEORİK ÇALIŞMALARIN İRDELENMESİ**

Deneysel ve teorik çalışmaların sonuçları sepiyolit kili ve çeşitli yüzey aktif maddelerin etkileşimi ile elde edilmiştir. Bunun için, sırasıyla 14, 16 ve 18 karbon zincirinden oluşmuş, tetra, hekza ve okta desil dimetil etilbenzil amonyum klorür kuvaterner amin tuzları teorik ve deneysel olarak oluşturulmuştur. Deneysel olarak adsorbsiyon, surfaktan çözücü olarak su ve sepiyolit ile gerçekleştirilmiştir. Önce su ve surfaktanlar ile stok çözelti elde edilmiştir. Öğütme eleme sistemi ile yüzey alanı genişletilen sepiyolit ilavesi ile modifiye kil üretilmiştir. Bu modifiye kil ile adsorbsiyon ve zeta potansiyeli deneylerinin yanı sıra FT-IR ve UV analizleri gerçekleştirilmiştir. Teorik olarak ise çeşitli kimya kaynakları baz alınarak, sepiyolit kili ve surfaktanlar manuel olarak çizdirilmiştir. Çizim sonunda elde edilen ve sepiyolit-surfaktan sistemi haline getirilen demostrasyonlar hem hava hem de su ortamında önce optimize edilmiş, enerji hesabı yapılmış ve son olarak da FT-IR spektraları alınmıştır. Elde edilmiş bu teorik ve deneysel veriler karşılaştırılarak nihai sonuçlar ortaya konmuştur. Bu ve bundan sonraki bölümde teorik ve deneysel sonuçlar ayrıntılı bir şekilde değerlendirilmiştir.

##### **4.1 Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi**

###### **4.1.1 Deneysel olarak modifiye kilin üretilmesi**

Deneysel olarak modifiye kilin oluşumu şu şekilde gerçekleştirilmiştir:

Öncelikle sepiyolit numunesi tamamı 150 µm altı olacak şekilde agatta öğütüldükten sonra elenerek deneylerde kullanılacak hale getirilmiştir. Surfaktanlar ise Tübitak-MAM'dan getirilmiştir. 14 zincir uzunluklu surfaktanlardan, 396,04 g/mol ağırlığında, olan tetradesil dimetil etilbenzil amonyum klorürden (TDEBAC) 13.0276 gr alınarak (%76 saflıkta) 250 cc lik  $10^{-1}$  M'lık stok çözelti jodede süzülmesi için, 12 saat boyunca karıştırılarak elde edilmiştir.

Bu stok çözeltilerden  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  ve  $10^{-5}$  M'lık çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltiler 17 adet 1.5 g sepiyolit ile katı oranı %3 olacak şekilde 50 cc'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Bu tüpler 2 saat boyunca sallantılı karıştırıcı (shaker) da karıştırılarak modifiye kil üretilmiştir.

Bu işlemlerin hepsi sırası ile 16 ve 18 karbon zincirli surfaktanlar için de gerçekleştirilmiştir. Böylece Çizelge 4.1 elde edilmiştir.

**Çizelge 4.1 :** Deneysel çalışmalarda kullanılan stok çözelti derişimleri ve surfaktan ve su miktarları

$C_i$ , M	Surfaktan miktarı, ml	Su miktarı, ml
2.00E-04	10	40
4.00E-04	20	30
6.00E-04	30	20
8.00E-04	40	10
1.00E-03	50	0
2.00E-03	10	40
3.00E-03	15	35
4.00E-03	20	30
5.00E-03	25	25
6.00E-03	30	20
8.00E-03	40	10
1.00E-02	50	0
2.00E-02	10	40
3.00E-02	15	35
4.00E-02	20	30
5.00E-02	25	25
6.00E-02	30	20

#### 4.1.2 Zeta potansiyel ve iletkenlik ölçümleri

Modifiye olarak elde edilmiş olan kil süspansiyonu zeta potansiyel ölçümleri için 15 dakika boyunca 5500 dev-dak'da santrifüj edilmiştir. Merkezkaç kuvveti prensibine göre çalışan santrifüj cihazında katı sıvı ayırımı yapılmıştır. Berrak kısımdan yeteri kadar çözelti (alikota) alınarak zeta potansiyel hücresine konmuş ve sonra plastik kabın dip kısmına çöken katıdan bir miktar alınarak hücredeki çözeltilere ilave edilmiştir.

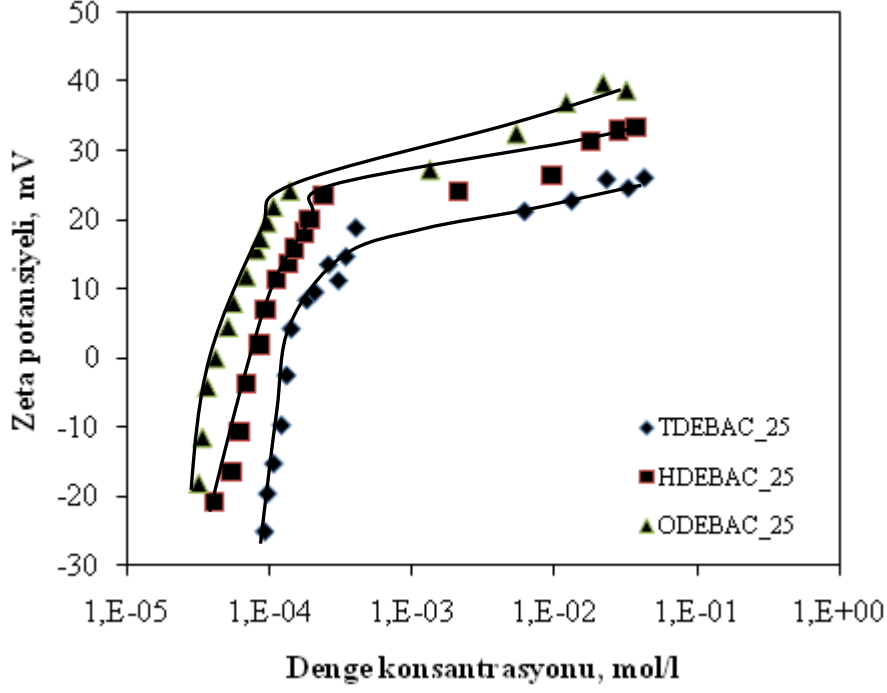
Hücreye molibden artı (+) ve platin eksi(-) elektrod yerleştirildikten sonra hücredeki taneciklerin hareketini rahat izleyebilecek bir voltaj (genellikle 50-100 Volt arasında) uygulanarak ölçüm gerçekleştirilmiştir. Tanecik hareketinin izlenemeyecek kadar yavaş olduğu durumlarda çözelti bir behere alınarak yaklaşık 10 dak. Tyler marka ultrasonik banyoda bekletildikten sonra hücreye alınarak zeta potansiyel ölçümü gerçekleştirildi. İletkenlik ölçümleri yine aynı cihaz ile ölçülmüştür. İşlemler 25 °C de gerçekleştirilmiştir. Her bir numune için 6-10 okuma yapılmış ve ortalamaları alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2’de ayrıntılı olarak verilmiştir.

**Çizelge 4.2 : Modifiye kilin zeta potansiyel ve iletkenlik verileri**

Ci, M	surfaktan miktar, cc	TDEBAC Z.P., mV	İletkenlik (µhos/cm)	Standart sapma	HDEBAC Z.P., mV	İletkenlik (µhos/cm)	Standart sapma	ODEBAC Z.P., mV	İletkenlik (µhos/cm)	Standart sapma
2.00E-04	10	-25.20	268	1.5	-20.81	278	0.7	-18.14	276	0.8
4.00E-04	20	-19.70	288	1.4	-16.54	306	0.7	-11.49	318	0.6
6.00E-04	30	-15.34	318	1.8	-10.70	321	0.8	-4.18	332	0.8
8.00E-04	40	-9.78	333	1.7	-3.69	351	0.6	0.00	355	0.6
1.00E-03	50	-2.56	358	2.0	1.87	376	0.4	4.51	380	1.2
2.00E-03	10	4.19	454	2.3	6.90	463	0.4	7.96	456	0.5
3.00E-03	15	8.37	506	2.8	11.23	523	0.4	11.83	511	0.4
4.00E-03	20	9.48	557	2.1	13.56	565	0.6	15.67	553	1.2
5.00E-03	25	13.48	614	1.5	15.79	603	1.8	17.27	596	1.5
6.00E-03	30	11.17	637	1.8	18.16	678	1.8	19.60	621	1.7
8.00E-03	40	14.62	663	0.3	20.01	762	0.6	21.85	709	2.0
1.00E-02	50	18.80	720	1.0	23.42	824	0.9	24.19	762	1.9
2.00E-02	10	21.20	987	2.0	24.08	1110	1.5	27.25	907	1.5
3.00E-02	15	22.73	1350	0.9	26.39	1370	1.7	32.48	1172	1.2
4.00E-02	20	25.84	1740	2.0	31.34	1820	1.2	36.91	1530	1.2
5.00E-02	25	24.57	2040	2.0	32.86	2230	1.9	39.70	1950	2.0
6.00E-02	30	26.06	2380	1.8	33.26	2560	0.8	38.73	2280	1.6

Çizelge 4.2’de artan surfaktan miktarlarına bağlı olarak özgül iletkenliğin de arttığı görülmektedir. Özgül iletkenlik değerlerinin ani ve hızlı artışı, sepiyolit süspansiyonu içerisinde bol miktarda Cl<sup>-</sup> iyonunun varlığına işarettir. Ayrıca Şekil 4.1’de zeta potansiyel ölçüm değerleri ve adsorbsiyon deneyleri sonucu hesaplanan denge konsantrasyonu kullanılarak zeta potansiyel eğrileri oluşturulmuştur.

Şekil 4.1’deki zeta potansiyel eğrileri, 25 °C’de farklı zincir uzunluğundaki sepiyolit yüzeyine adsorblanabilme yeteneğini göstermektedir. Buna göre çeşitli konsantrasyon değerlerinde yapılan zeta potansiyel ölçümleri sepiyolit surfaktan tarafından elektrostatik olarak adsorplandığına işaret etmektedir; zira surfaktan konsantrasyonu artışı ile birlikte ortamda fazlalaşan pozitif iyonlar (katyonlar) karşıt yüklü sepiyolit yüzeyine adsorplanarak sepiyolit negatif olan zeta potansiyelini ( $\zeta = -25$  mV) +40 mV’a, yükseltmiştir.



**Şekil 4.1 :** Modifiye kilin zeta potansiyel eğrileri

Şekil 4.1'de ayrıca, değişen kuyruk uzunluklarına göre elektrostatik olarak en fazla adsorblanmanın en düşük konsantrasyonda sepiyolit yüzeyini sıfır yapan 18 zincir halkalı oktadesil dimetil etilbenzil amonyum klorüre (ODEBAC) ait olduğu görülmektedir.

#### 4.1.3 Sepiyolit yüzeyine TDEBAC, HDEBAC ve ODEBAC adsorpsiyonu

Zeta potansiyel ve özgül iletkenlik testlerinden sonra, arta kalan berrak çözeltiler 30'ar dakika ve 6000 dev/dak. santifüj edildikten sonra UV spektrofotometre ile absorbans değerleri ölçülmüştür. Bu absorbans değerleri ve kalibrasyon eğrisinin eğimleri kullanılarak her üç surfaktan için de nihai (denge) konsantrasyona hesabı yapılmıştır. Hesaplanan bu konsantrasyon değerleri kullanılarak eşitlik 3.1 yardımı ile adsorbsiyon yoğunluğu hesaplanmıştır (Çizelge 4.3).

25 °C'de ölçülen absorbans değerlerinin artan konsantrasyon miktarlarına göre arttığı gözlemlenmiştir. Bunun neticesinde denge konsantrasyonunun da arttığı görülmektedir. Denge konsantrasyonlarının artması ise adsorbsiyon değerlerinin artmasına sebep olmaktadır. Zincir uzunluğuna göre ise, artan kuyruk uzunluklarına göre adsorbsiyon yoğunluğunun arttığı gözlemlenmiştir.

Örneğin  $2 \times 10^{-4}$  M ilk konsantrasyonda adsorbsiyon yoğunlukları sırası ile 14 karbonlu surfaktan (TDEBAC) için  $3.58 \times 10^{-6}$  mol/gr iken 16 karbonlu (HDEBAC) ve 18 karbonlu (ODEBAC) için sırasıyla  $5.29 \times 10^{-6}$  ve  $5.60 \times 10^{-6}$  mol/gr olarak hesaplanmıştır. Bununla birlikte  $5 \times 10^{-2}$  M'lık ilk konsantrasyondaki adsorbsiyon değerleri ise sırası ile  $5.68 \times 10^{-4}$ ,  $7.33 \times 10^{-4}$  ve  $9.41 \times 10^{-4}$  mol/gr olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerden de anlaşılacağı üzere, 18 karbon zincir halkalı (ODEBAC) surfaktanın en çok adsorblandığı aşikârdır.

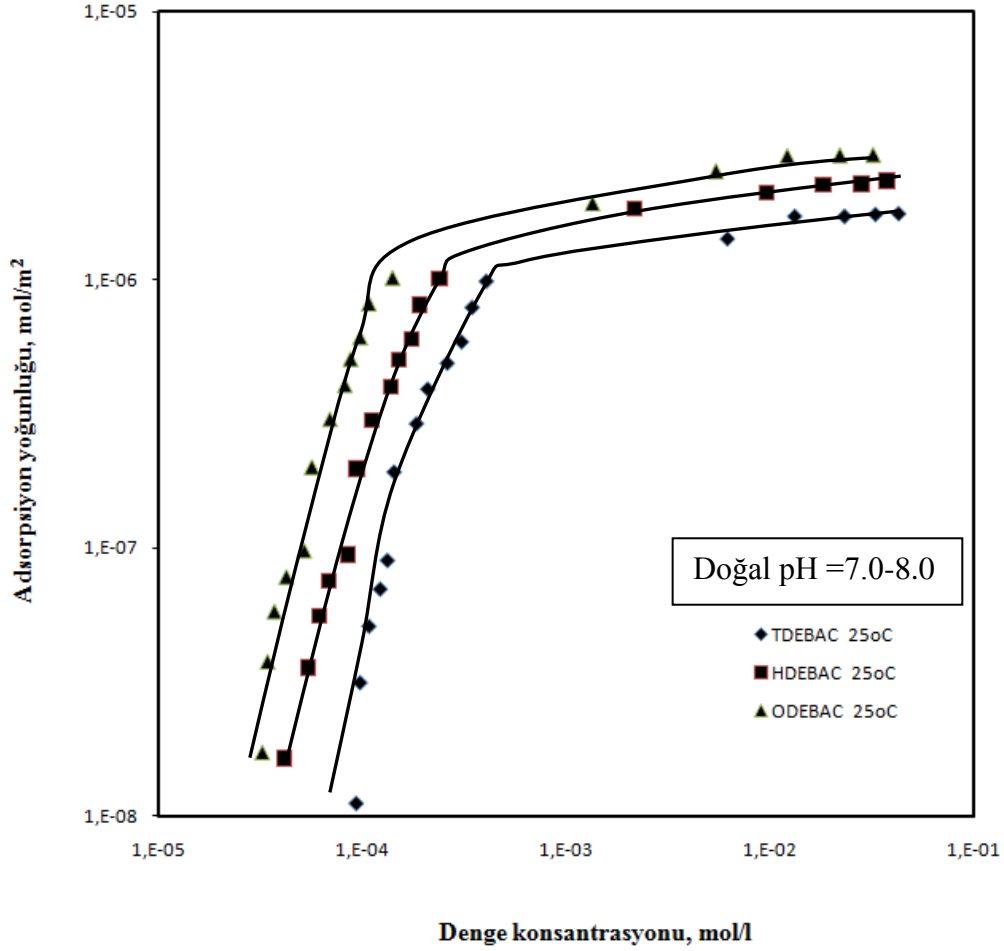
Çizelge 4.3'teki denge konsantrasyonu ve adsorbsiyon yoğunluğu değerleri kullanılarak Şekil 4.2 'deki adsorbsiyon izotermi çizilmiştir. Şekil 4.2, sepiyolit tarafından adsorplanmış tetradecil ( $C_{14}$ ), hegzadesil ( $C_{16}$ ) ve oktadesil ( $C_{18}$ ) dimetil etilbenzil amonyum klorürün  $25^\circ\text{C}$ 'deki adsorpsiyon izotermelerini göstermektedir. Buna göre,  $10^{-3}$ - $10^{-1}$  M/lit ilk konsantrasyon aralığında TDEBAC'ın sepiyolit tarafından adsorplanan maksimum miktarının  $\Gamma_{\max}=1.73 \times 10^{-6}$  mol/m<sup>2</sup> olduğu tespit edilmiş ve izoterm eğrisinin bir plato oluşturduğu bu noktada süspansiyonun denge konsantrasyonu ise  $1.32 \times 10^{-2}$  mol/lit olarak belirlenmiştir. Aynı şekilde  $10^{-3}$ - $10^{-1}$  mol/lit konsantrasyon aralığında, HDEBAC için belirlenen maksimum adsorpsiyon yoğunluğu (plato değeri)  $\Gamma_{\max}=2.11 \times 10^{-6}$  mol/m<sup>2</sup> ve bu noktada ölçülen denge konsantrasyonun değeri ise  $C_D=9.53 \times 10^{-3}$  mol/lit'dir. Son olarak ODEBAC için maksimum adsorpsiyon yoğunluğu  $\Gamma_{\max}=2.54 \times 10^{-6}$  mol/m<sup>2</sup> olarak hesaplanmıştır. Plato bölgesindeki bu noktaya karşılık gelen denge konsantrasyonu ise  $5.37 \times 10^{-3}$  mol/l olarak tespit edilmiştir.

Şekil 4.2'de sunulan eğriler, en uzun zincir halkalı molekülün (ODEBAC) en yüksek adsorpsiyon yoğunluğuna sahip olduğunu sergilemektedir. Buna ilaveten bu eğriler  $C_{18}$ ,  $C_{16}$  ve  $C_{14}$ 'ün yüzey aktiviteleri ile uyum içinde olduğunu göstermektedir. Ancak bu moleküllerin sepiyolit yapısındaki kanallar içine absorplanması varsayımına uymamaktadır (Sabah,1998). Bu sonuçlar adsorpsiyon mekanizması ne olursa olsun, amin molekülünün bir çeşit bağla sepiyolite bağlandığını ve bu etkileşimin de büyük ölçüde zincir boyuna bağlı olduğunu açıkça göstermektedir (Sabah,1998).

Şekil 4.2'deki üç izoterm eğrisinde, sepiyolit tarafından adsorplanan madde miktarındaki artışın, düşük çözelti konsantrasyonlarında; yüksek konsantrasyonlara doğru gidildikçe nispeten daha dik ve keskin olduğu görülmektedir.

**Çizelge 4.3 : Sepiyolit-Kuvaterner amin sisteminde zincir uzunluğuna bağlı olara koluşan modifiye kilin adsorbsiyon yoğunlukları**

C <sub>i</sub> (M)	Abs <sub>14C</sub>	C <sub>d</sub> (M)	TDEBAC		Abs <sub>16C</sub>	C <sub>d</sub> (M)	HDEBAC		Abs <sub>18C</sub>	C <sub>d</sub> (M)	ODEBAC	
			Γ(mol/gr)	Γ(mol/m <sup>2</sup> )			Γ(mol/gr)	Γ(mol/m <sup>2</sup> )			Γ(mol/gr)	Γ(mol/m <sup>2</sup> )
2.00E-04	0.045	9.27E-05	3.58E-06	1.11E-08	0.035	4.12E-05	5.29E-06	1.64E-08	0.048	3.20E-05	5.60E-06	1.73E-08
4.00E-04	0.047	9.68E-05	1.01E-05	3.13E-08	0.046	5.41E-05	1.15E-05	3.57E-08	0.051	3.40E-05	1.22E-05	3.78E-08
6.00E-04	0.052	1.07E-04	1.64E-05	5.09E-08	0.052	6.12E-05	1.80E-05	5.56E-08	0.055	3.67E-05	1.88E-05	5.81E-08
8.00E-04	0.059	1.22E-04	2.26E-05	7.00E-08	0.058	6.82E-05	2.44E-05	7.55E-08	0.063	4.20E-05	2.53E-05	7.82E-08
1.00E-03	0.064	1.32E-04	2.89E-05	8.96E-08	0.072	8.47E-05	3.05E-05	9.45E-08	0.077	5.13E-05	3.16E-05	9.79E-08
2.00E-03	0.069	1.42E-04	6.19E-05	1.92E-07	0.079	9.29E-05	6.36E-05	1.97E-07	0.084	5.60E-05	6.48E-05	2.01E-07
3.00E-03	0.089	1.83E-04	9.39E-05	2.91E-07	0.094	1.11E-04	9.63E-05	2.98E-07	0.103	6.87E-05	9.77E-05	3.03E-07
4.00E-03	0.101	2.08E-04	1.26E-04	3.91E-07	0.116	1.36E-04	1.29E-04	3.99E-07	0.122	8.13E-05	1.31E-04	4.04E-07
5.00E-03	0.126	2.60E-04	1.58E-04	4.89E-07	0.127	1.49E-04	1.62E-04	5.01E-07	0.130	8.67E-05	1.64E-04	5.07E-07
6.00E-03	0.148	3.05E-04	1.90E-04	5.88E-07	0.148	1.74E-04	1.94E-04	6.01E-07	0.145	9.67E-05	1.97E-04	6.09E-07
8.00E-03	0.167	3.44E-04	2.55E-04	7.90E-07	0.161	1.89E-04	2.60E-04	8.06E-07	0.160	1.07E-04	2.63E-04	8.15E-07
1.00E-02	0.196	4.04E-04	3.20E-04	9.90E-07	0.202	2.38E-04	3.25E-04	1.01E-06	0.209	1.39E-04	3.29E-04	1.02E-06
2.00E-02	0.150	6.18E-03	4.61E-04	1.43E-06	0.091	2.14E-03	5.95E-04	1.84E-06	0.100	1.33E-03	6.22E-04	1.93E-06
3.00E-02	0.321	1.32E-02	5.59E-04	1.73E-06	0.405	9.53E-03	6.82E-04	2.11E-06	0.403	5.37E-03	8.21E-04	2.54E-06
4.00E-02	0.376	2.32E-02	5.59E-04	1.73E-06	0.513	1.81E-02	7.30E-04	2.26E-06	0.601	1.20E-02	9.33E-04	2.89E-06
5.00E-02	0.320	3.30E-02	5.68E-04	1.76E-06	0.476	2.80E-02	7.33E-04	2.27E-06	0.653	2.18E-02	9.41E-04	2.91E-06
6.00E-02	0.416	4.28E-02	5.72E-04	1.77E-06	0.635	3.74E-02	7.55E-04	2.34E-06	0.951	3.17E-02	9.43E-04	2.92E-06



**Şekil 4.2 :** Sepiyolit-kuvaterner sistemlerinin 25°C’deki adsorpsiyon izotermeleri

Sonuç itibarı ile, farklı zincir uzunluğuna sahip üç yüzey aktif madde de, 220 m<sup>2</sup>/g’lık bir yüzey alanına sahip sepiyolit tarafından, çözeltinin doygunluğa eriştiği noktada (plato bölgesi), eşit miktarlarda adsorplanmakta ve reaktifin hidrokarbon zincir uzunluğu artışına bağlı olarak izoterm eğrileri yukarıya doğru kaymaktadır. Ancak, izoterm eğrilerinde sözü edilen doymuşluk noktasına, büyük zincir uzunluğuna sahip ODEBAC ile daha düşük çözelti konsantrasyonlarında ulaşılmaktadır. Ancak üç reaktifin plato adsorpsiyon yoğunluğu değerlerinin birbirine yakın olması, sepiyolit in doygunluğa ulaştığını ve misel etkileşimlerinin de plato bölgesinde mümkün olduğunu göstermektedir (Sabah,1998).

Bu çeşit bulgular, surfaktan moleküllerinin her bölgede farklı türden adsorplanma mekanizması ile adsorplandığına işaret etmektedir. Bu savı örneklendiren daha önce yapılmış olan bir çalışmada düşük ilk konsantrasyon değerlerinde adsorpsiyonun başladığından ve kısmi elektrostatik etkileşimlerden,  $1 \times 10^{-7}$  mol/m<sup>2</sup> ilk adsorpsiyon



değerlerine karşılık gelen konsantre değerlerinde hemi-misel oluşumlarından ve daha yüksek konsantrasyonlarda ise miselleşmenin oluşumundan ve plato bölgesi civarında ise zincir zincir etkileşimlerinden ve tam bir misel oluşumundan bahsedilmektedir (Ersoy, 2003).

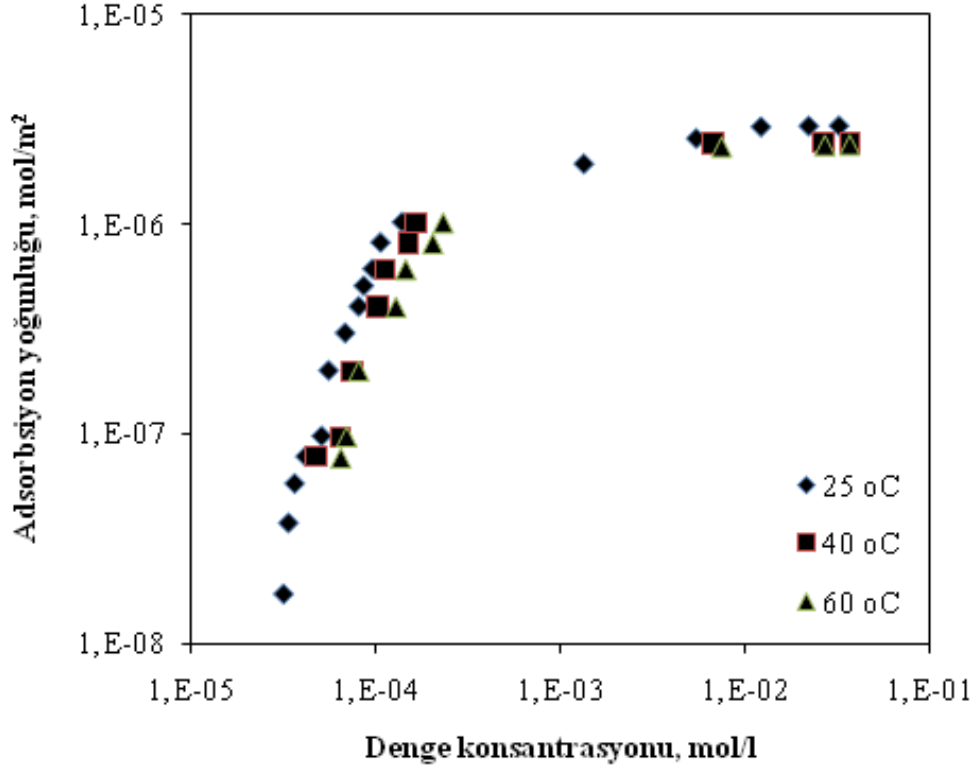
Sepiyolit/kuvaterner amin adsorpsiyon izotermi (Şekil 4.2) genel olarak düşük ve yüksek konsantrasyonlu bölgelerle temsil edilmektedir. Literatür çalışmasında (Sabah, 2002) düşük konsantrasyonlarda sepiyolit kanal ve kırık yüzeylerdeki  $Mg^{2+}$  iyonunun kuvaterner aminin pozitif yüklü amonyumu ile iyon değişirmesi ve van der Waals kuvvetlerinin etkin olduğu belirtilmektedir. İzotermin hızlı yükselen bölgesinde ve plato bölgesi civarında ise hemimisel oluşumu ve kuyruk-kuyruk etkileşimlerinin etkin olduğu ifade edilmektedir. Sepiyolit kiline ait ve hidroksil gruplarına bağlı  $Mg^{2+}$  iyonları ile surfaktanın,  $Cl^{-}$  iyonu sulu çözeltide adsorpsiyon esnasında birleşerek yüzeyde  $Mg^{2+}$  iyon konsantrasyonunun artmasına sebep olmaktadır (Şekil 4.2). Bu durumun düşük konsantrasyonda gerçekleştiği kabul edilmektedir.  $1.5 \times 10^{-4}$ - $1 \times 10^{-3}$  M konsantrasyon aralığında ise kısmen de olsa dikleşen adsorbsiyon eğrisinde  $CH_2$  katkısından gelen serbest yüzey enerji etkisi önerilmektedir (Sabah,2002). Bu bölgedeki kuyruk uzunluklarına göre adsorpsiyon sırası 14, 16 ve 18  $CH_2$  şeklindedir.

Yukarıdaki adsorpsiyon türleri fiziksel olarak kabul edilirken, kimyasal adsorbsiyon mekanizmasında surfaktanın amin grubu ile kanal ve yanal yüzeylerde bulunan su molekülerinin oluşturdukları hidrojen bağı birinci derecede rol oynamaktadır.

Üçüncü mekanizma ise; kısmi negatif yüzeye sahip silanol tabakasındaki oksijen iyonu ile surfaktanın pozitif olan amin grubu arasındaki etkileşimdir. (Sabah,2002).

Adsorbsiyon mekanizmasının zincir boyuna bağlı olduğu yukarıda ele alınmıştır. Bununla birlikte adsorbsiyonun ortamın sıcaklığına bağlı olup olmadığı ve ne şekilde bağlı olduğu aşağıdaki bölümde ispatlanmıştır. Buna göre oda sıcaklığı ile birlikte 40 ve 60 °C'deki adsorbsiyon eğrileri çizilmiş ve değerlendirilmiştir.





(c)

**Şekil 4.3 :** TDEBAC-sepiyolit (a) ve HDEBAC-sepiyolit (b) ve ODEBAC-sepiyolit (c) sistemlerinin farklı ortam sıcaklıklarında elde edilen adsorpsiyon izotermeleri.

Şekil 4.3 (a)'da görüldüğü gibi, sepiyolit tarafından adsorplanan TDEBAC miktarı, sıcaklık artışına bağlı olarak HDEBAC ve ODEBAC' a nispeten daha fazla azalmaktadır. Buna göre sepiyolit tarafından adsorplanan maksimum TDEBAC miktarı, 25°C'de  $\Gamma_{\max} = 1.73 \times 10^{-6}$  mol/m<sup>2</sup> iken 40°C'de  $\Gamma_{\max} = 1.48 \times 10^{-6}$  mol/m<sup>2</sup> ve 60°C'de  $\Gamma_{\max} = 1.26 \times 10^{-6}$  mol/m<sup>2</sup> olmaktadır. HTEBAK için ise bu değerler; 25°C için  $\Gamma_{\max} = 2.11 \times 10^{-6}$  mol/m<sup>2</sup>, 40°C için  $\Gamma_{\max} = 1.94 \times 10^{-6}$  mol/m<sup>2</sup> ve 60°C için ise  $\Gamma_{\max} = 1.77 \times 10^{-6}$  mol/m<sup>2</sup> olarak gerçekleşmektedir. ODEBAC molekülü için de sırası ile 25°C için  $\Gamma_{\max} = 2.54 \times 10^{-6}$  mol/m<sup>2</sup>, 40°C için  $\Gamma_{\max} = 2.41 \times 10^{-6}$  mol/m<sup>2</sup> ve 60°C için ise  $\Gamma_{\max} = 2.33 \times 10^{-6}$  mol/m<sup>2</sup> olarak hesaplanmıştır. 25 °C'den 60 °C'ye kadar tüketilen surfaktan miktarlarına bakıldığında da en fazla azalma TDEBAC'ta olduğu aşikârdır. Örneğin TDEBAC'ta azalma  $0.47 \times 10^{-6}$  mol/m<sup>2</sup> iken bu değer HDEBAC'ta  $0.34 \times 10^{-6}$  mol/m<sup>2</sup> ve ODEBAC'ta ise sadece  $0.21 \times 10^{-6}$  mol/m<sup>2</sup> olmaktadır. Sonuç olarak sıcaklığa bağlı olarak, TDEBAC, HDEBAC ve ODEBAC surfaktanlarında sırası ile %27, %19 ve %12 civarında azalma olmuştur.

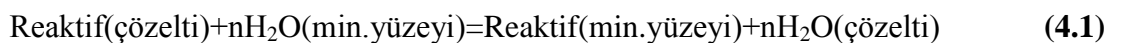
Oda sıcaklığında, TDEBAC, HDEBAC ve ODEBAC surfaktanların sepiyolit yüzeyine tabaka oluşturacak bir biçimde adsorplandığı dikkate alındığında, sıcaklık artışına bağlı olarak, üç reaktifin de adsorplanan miktarında göreceli bir düşme gözlenmektedir. Sıcaklık artışı ile azalan adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyonun; aksi ise kimyasal adsorpsiyonun varlığına işarettir (Sabah,1998). Ancak bunun aksi olabilen çok sayıda sistem literatürde sunulmaktadır. Kobaltın sepiyolit üzerine adsorpsiyonu ile ilgili yapılan çalışmalarda çözelti sıcaklığının 20°C' den 30°C' ye çıkarılmasıyla kobalt adsorpsiyonunun bir miktar artış kaydettiği bulunmuştur (Kara, 1997). Özellikle çözeltiye geçen  $Mg^{+2}$  iyonu konsantrasyonunda belirgin bir artış kaydedilmiştir.

Sepiyolit tarafından adsorplanan TDEBAC, HDEBAC ve ODEBAC gibi organik maddelerin miktarlarında, ortam sıcaklığının artışına bağlı olarak tespit edilen azalma fiziksel adsorpsiyonun varlığına bir delil olabilir; ancak bu durum adsorpsiyon tipinin fiziksel veya kimyasal olduğunu belirlemeye tek başına yeterli değildir. Zira adsorpsiyon tipinin tayininde belirleyici olan temel unsur, termodinamik bir parametre olan adsorpsiyon ısısı ( $\Delta T$ ) veya entalpisi ( $\Delta H_{ads}^{\circ}$ )'dir. Termodinamik bir büyüklüğü ifade eden bu ve diğer parametreler ileri ki bölümlerde tek tek incelenecektir.

#### 4.2 Sepiyolit Üzerine Surfaktan Adsorpsiyonunun Termodinamik Esasları

Çözeltiden katı yüzeyine adsorpsiyon olayının kantitatif (nicel) izahı için, bir başka ifadeyle, sepiyolit yüzeyine reaktif adsorpsiyonunun mekanizmasının ortaya koymak için, deneysel yollarla elde edilen verilerin yanı sıra fizikokimyasal model yaklaşımları da gereklidir. Buradan hareketle bu bölümde, adsorpsiyon deneylerinden ve izoterm eğrilerinden elde edilen veriler çeşitli adsorpsiyon modellerine uyarlanarak serbest adsorpsiyon enerjisi ( $\Delta G_{ads}^{\circ}$ ); adsorpsiyon entalpisi veya entalpi değişimi ( $\Delta H_{ads}^{\circ}$ ) gibi termodinamik parametrelerin belirlenmesi hedeflenmiştir.

Daha önceki bölümlerde de belirtildiği gibi, adsorpsiyonu belirleyen en önemli termodinamik parametre serbest adsorpsiyon enerjisi ( $\Delta G_{ads}^{\circ}$ )'dir. Çözeltiden katı yüzeyine adsorpsiyon olayı, kısaca denklem (4.1)'deki gibi özetlenebilir:



#### 4.2.1 Adsorbsiyon modelinin belirlenmesi

Adsorpsiyon izotermi olarak bilinen denge verileri bize, adsorbatın adsorban ile nasıl bir etkileşime girdiğini açıklayabilir ve dolayısıyla adsorbanın kapasitesi hakkında kritik bilgiler edinilmesini sağlayabilir. Adsorpsiyon modelleri kapsamında Langmuir ve Freundlich modelleri çalışmaları ele alınmıştır.

Langmuir modeli, dört temel kabul üzerine oturtulmuş basit ve fiziksel olarak oldukça mantıklı bir adsorpsiyondur. Bu kabuller: Adsorpsiyonda adsorban yüzeyi tek tabakalı kaplanmadan öteye gidemez. Adsorbanın tüm yüzey gözenekleri eşittir ve en fazla bir adet adsorbat molekülü için yerleşime elverişlidir. Böylece meydana gelen tabaka bir molekül kalınlığında olur.

Bunun yanında, tüm adsorpsiyon alanları adsorbat iyonlarına karşı eşit miktarda çekim uygular ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka moleküle herhangi bir etkileşim içinde olamaz. Yani bir molekülün gözeneğe bağlanması, komşu gözeneğin bir molekül tarafından doldurulup doldurulmadığından bağımsızdır. Yüzey aktif maddeler adsorbanın homojen yüzeyini denge anına kadar doldururlar. Denge anında ise maksimum adsorplama miktarına ulaşılmış olur. Ayrıca bu izotermde adsorpsiyon enerjisi üniformdur. Başka bir deyişle langmuir modeli tek tabakalı (monolayer) bir adsorpsiyondur.

Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan aktif yerler ile doğru orantılıdır (Sevim, 2010).

Langmuir denkleminin matematiksel ifadesi (Langmuir, 1916):

$$\Gamma_e = \Gamma_{\max} a_L C_e / (1 + a_L C_e) \text{ veya } \Gamma_e = K_L C_e / (1 + a_L C_e) \quad (4.2)$$

Burada;

$C_e$ : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mol/l)

$\Gamma_e$ : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarını

$K_L$ : Adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan sabiti (L/g)

$a_L$ : Yanal (lateral) etkileşim katsayısı (L/mol) adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabiti ifade etmektedir.

$\Gamma_{\max}$ : Tek tabakalı adsorban kapasitesini göstermektedir ( $K_L/a_L$ ).

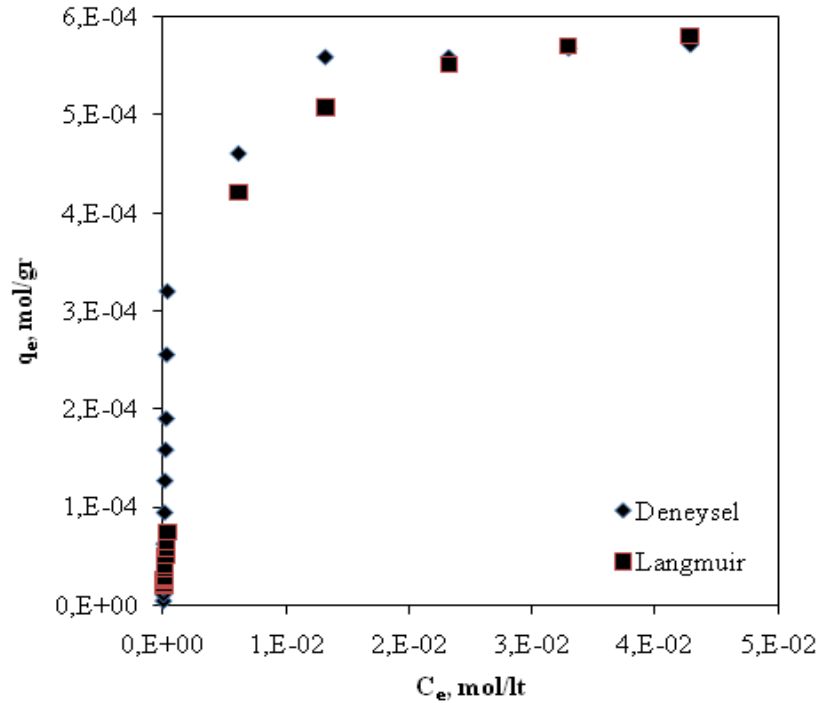
Sabitlerin bulunabilmesi için denklem (4.2) lineerleştirilerek şu eşitlik elde edilir:

$$C_e/\Gamma_e = 1/K_L + a_L/K_L C_e \quad (4.3)$$

$C_e/\Gamma_e$  değerinin,  $C_e$  değerine göre değişimi grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla  $a_L/K_L$  ve  $1/K_L$  sabitlerinin değerini verecektir. Burada  $\Gamma_{max}$  değeri adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini verecektir. Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz (Sevim, 2010).

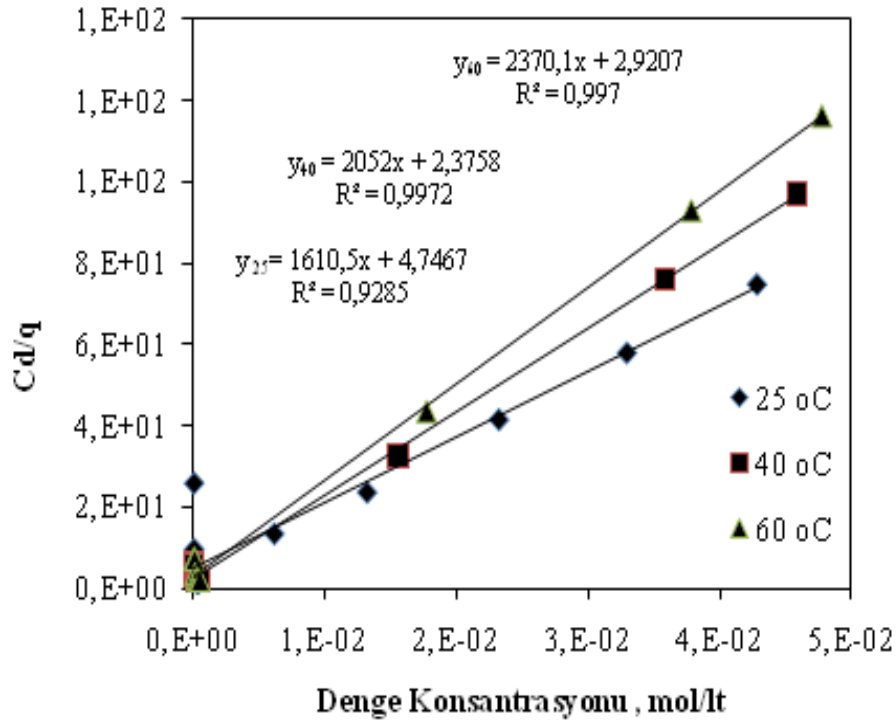
Sepiyolit-surfaktan (kuvaterner amin tuzu) sistemlerine ait non lineer analiz yöntemiyle elde edilen Langmuir izoterm verilerinin 25 °C'deki deneysel verilerle karşılaştırılması Şekil 4.4'te verilmiştir. Burada korelasyon TDEBAC molekülü için %94 civarında iken, HDEBAC için bu değer yaklaşık %97, ODEBAC içinse %98 civarında olmaktadır.

Sepiyolit'in 25, 40 ve 60°C sıcaklıklarda, TDEBAC, HDEBAC ve ODEBAC ile muamele edilmesi sonucunda elde edilen adsorpsiyon sabitleri, denge konsantrasyonu ve bu konsantrasyonun adsorpsiyon yoğunluğuna oranının bir fonksiyonu olarak çizilen grafikten hesaben bulunmuştur (Şekil 4.5(a),(b),(c)).

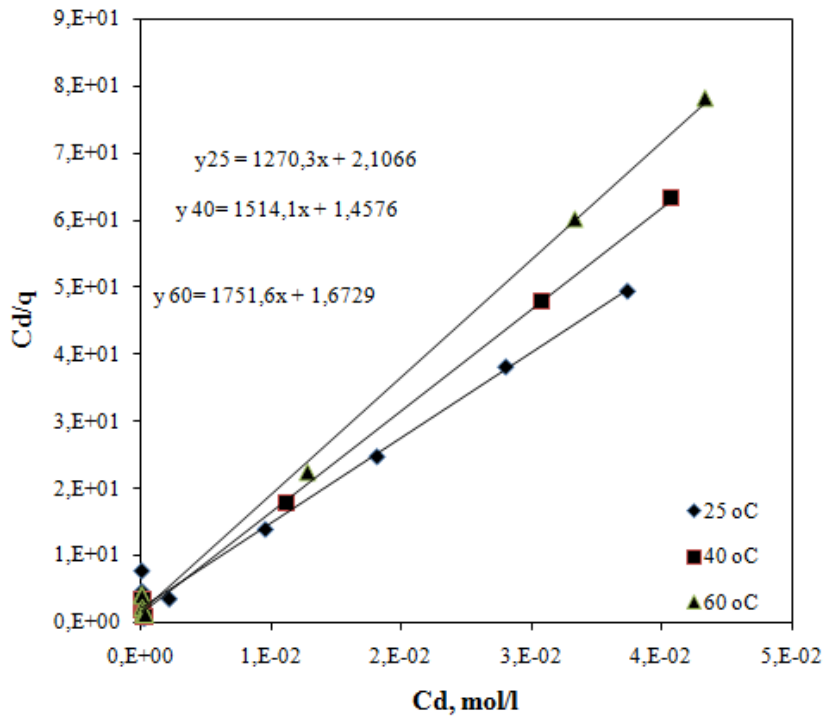


**Şekil 4.4 :** TDEBAC-sepiyolit sistemi için 25 °C'deki deneysel verilerin Langmuir modeliyle hesaplanan verilerle karşılaştırması.

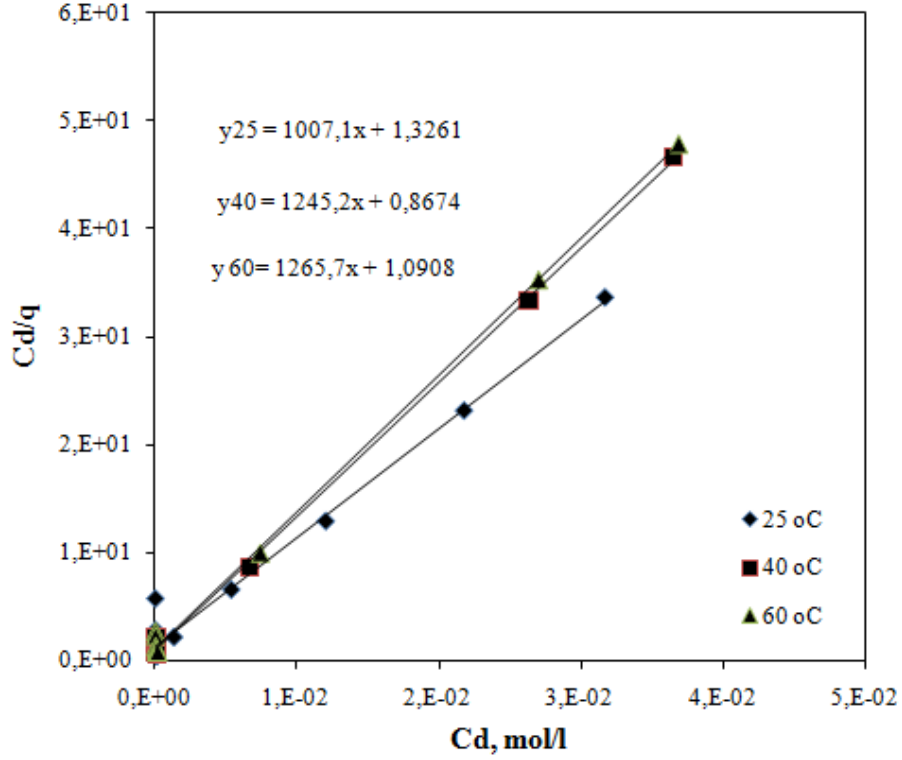
Bu eğrilerin eğimlerinden  $a_L$  değerleri ve y eksenini kestiği noktadan ise  $K_L$  değerleri tespit edilmiştir.



(a)



(b)



(c)

**Şekil 4.5 :** Sepiyolit-surfaktan (kuvaterner amin tuzu) sistemlerinde Langmuir modelleri

Şekil 4.5'te (a) TDEBAC, (b) HDEBAC ve (c) ODEBAC molekülü için çizilen Langmuir modellerini temsil etmektedir. Bu modellerdeki sıcaklığa bağlı olan denklemlerden elde edilen Langmuir sabitleri Çizelge 4.4'te detaylandırılmıştır.

**Çizelge 4.4 :** Surfaktanların farklı sıcaklıktaki langmuir sabitleri

Langmuir sabitleri	Surfaktan İsmi		
	TDEBAC	HDEBAC	ODEBAC
$a_L$	0.00062	0.00079	0.00099
$K_{L25}$	339.29	603.01	759.45
$a_L$	0.00049	0.00066	0.0008
$K_{L40}$	863.71	1038.76	1435.55
$a_L$	0.00042	0.00057	0.00079
$K_{L60}$	811.48	1047.04	1160.34



Langmuir eşitliği adsorpsiyonu çok güçlü homojen yüzeylerde tarif etse de, doğal adsorbanlar için bu pek geçerli değildir. Çünkü doğal adsorbanlar, farklı fonksiyonel gruplarla gösterilen, kimyasal heterojenlik gösterirler. Langmuir izotermi açısından bakarsak, adsorban seçiminde  $Q_{max}$  ve  $a_L$  değerlerinin yüksek olması makbuldür (Kayacan, 2007). Çalışmamızda elde edilen sonuçlar verilen Çizelgede görüldüğü gibi 25 °C deki  $a_L$  değerleri artan zincir uzunluğuna göre, 0.00062, 0.00079 ve 0.00099 olarak eğrinin eğiminden bulunmuştur. Bu değerleri karşılaştırdığımızda sepiyolit adsorpsiyonu için  $a_L$  değeri daha yüksek olan ODEBAC'ın diğer surfaktanlaralara göre daha iyi bir adsorbat olduğu sonucunu çıkarabiliriz. Ayrıca artan sıcaklık değerlerine karşın  $a_L$  değerleri azalmaktadır. Buradan da düşük sıcaklık değerlerinde adsorpsiyonun daha yüksek olduğu sonucuna varılmaktadır.

Yine Langmuir izotermi için bulduğumuz  $K_L$  değerleri oda sıcaklığında (25 °C) artan zincir uzunluğuna göre artmaktadır. Ayrıca artan sıcaklık değerlerinde de  $K_L$  değerlerinin arttığını Çizelgeden görebilmekteyiz.

En genel kullanım gören izotermlerden birisi de Freundlich izotermidir. Freundlich izotermi Langmuir modelinin özel bir durumu olarak belirtilmektedir. Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorblama alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorblama alanlarından teşkil edilmiştir. Freundlich, çözeltilerin adsorblanmasını açıklamak için aşağıdaki eşitliği türetmiştir (Freundlich, 1926).

Freundlich eşitliği heterojen sistemleri tanımlamak için kullanılan ampirik bir eşitliktir, heterojenlik faktörü  $1/n$  ile ifade edilir (Freundlich, ve diğ., 1906). Bu ampirik eşitlik aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$\Gamma_e = K_F \times (C_e)^{1/n} \text{ ifadesi elde edilir.} \quad (4.3)$$

Burada;

$\Gamma_e$ : Gram adsorban (adsorplayıcı) başına adsorplanan madde miktarı(mol/g)

$C_e$ : Dengedeki çözelti konsantrasyonu (mol/l)

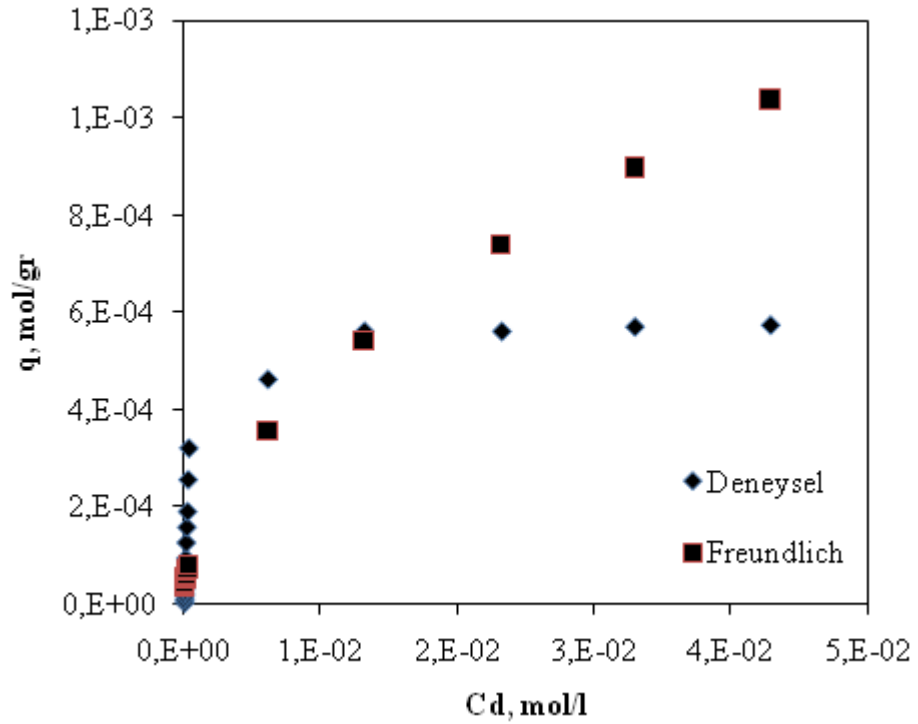
$K_F$ : Adsorpsiyon kapasitesini belirten Freundlich sabitini (l/g),

$n$ : Adsorpsiyon şiddetini (yoğunluğunu) belirten Freundlich sabitini ifade eder.

Denklemin lineer formu iki tarafın logaritması alınarak aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\text{Log}(\Gamma_e) = \text{log}(K) + (1/n) \times \text{log}(C_e) \quad (4.4)$$

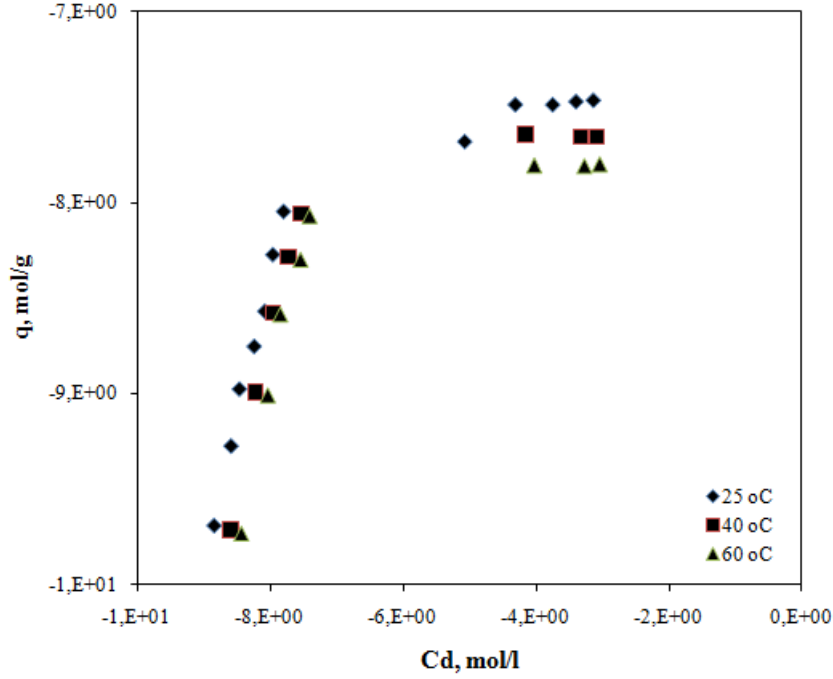
Eksenleri olan  $\log q_e - \log C_e$  grafiğın eğiminden ve kesim noktasından  $1/n$  ve  $K_F$  değerleri belirlenir. Eğer  $n=1$  ise adsorpsiyon lineerdir. Bu adsorpsiyon bölgelerinin homojen enerjide olduğunu (Langmuir modelinde olduğu gibi) ve adsorplanan türler arasında bir etkileşim olmadığını belirtir. Eğer  $1/n < 1$  ise, uygun adsorpsiyondur, adsorpsiyon kapasitesi artar ve yeni adsorpsiyon bölgeleri oluşur. Eğer  $1/n \gg 1$  ise, adsorpsiyon bağları zayıflar ve uygun olmayan adsorpsiyon meydana gelir ve sonuç olarak adsorpsiyon kapasitesi azalır (Özcan ve diğ., 2007). Bu bulgular doğrultusunda deneysel olarak bulunan adsorpsiyon yoğunluğunun Freundlich izotermi ile uyumu Şekil 4.6’da görülmektedir.



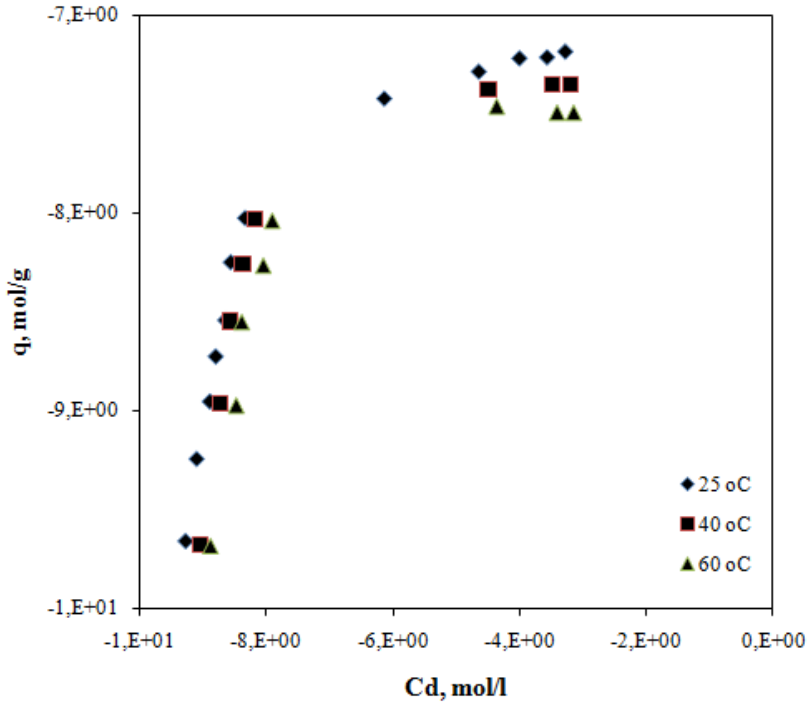
**Şekil 4.6 :** TDEBAC-sepiyolit sistemi için 25 °C’deki deneysel verilerin Freundlich modeliyle hesaplanan verilerle karşılaştırması.

Şekil 4.6’daki deneysel ve hesaplama yolu ile bulunmuş olan eğrilerin korelasyonu (iki dizideki veri kümeleri için her iki dizinin ayrı ayrı ortalaması alınır. Bu ortalamalar dizinin her bir değerinden çıkarılır ve her iki dizideki farklar çarpılarak toplanır; ayrıca farkların tek tek karesi alınarak diziler kendi arasında toplanır ve bu toplamlar çarpılır ve birinci toplam ile karekökü alınan ikinci toplamın oranlanması) hesaplanmıştır.

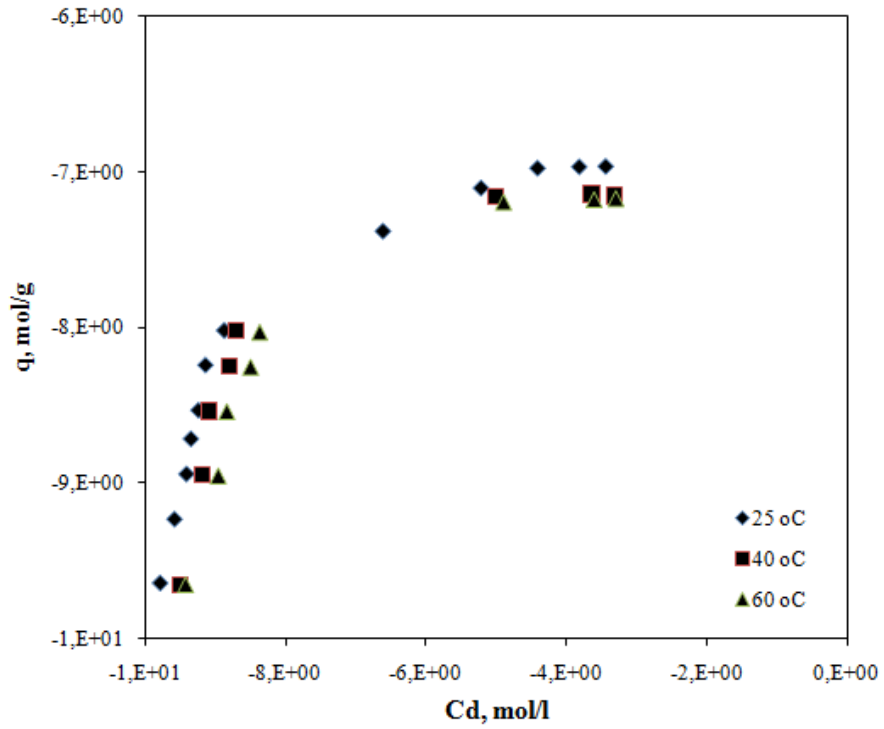
TDEBAC-sepiyolit sistemi için olan uyum %84 civarındadır. HDEBAC ve ODEBAC için bu değerler sırası ile %88 ve %90 olarak hesap edilmiştir. Bu bağlamda (4.4) eşitliği kullanılarak her bir surfaktan için sırası ile Şekil 4.7 (a),(b) ve (c)'deki Freundlich modelleri çizilmiştir.



(a)



(b)



(c)

**Şekil 4.7 :** Sepiyolit-surfaktan sistemlerinin Freundlich modelleri

Şekil 4.7’deki eğrilerden elde edilen denklemler kullanılarak Çizelge 4.5’teki Freundlich izoterm sabitleri elde edilmiştir.

**Çizelge 4.5 :** Freundlich modeli sabitleri.

Freundlich sabitleri	Surfaktanın ismi		
	TDEBAC	HDEBAC	ODEBAC
n	1.81	1.81	1.78
K <sub>25</sub>	0.006	0.009	0.013
n	2.56	2.48	2.42
K <sub>40</sub>	0.002	0.003	0.004
n	2.69	2.53	2.33
K <sub>60</sub>	0.002	0.003	0.005

Freundlich eşitliğindeki n parametresi adsorban yüzeyindeki aktif yerleri, bu doğal adsorbanların düşük enerjili heterojenliği ile açıklar. Bu değer aynı zamanda adsorpsiyon yoğunluğudur ve değer 1 ile 10 arasında oluşu iyi bir adsorpsiyona işaretler.

Eğer  $n$  değeri 1'den az ise, adsorpsiyon kimyasaldır. Tam tersi durumda fizikseldir denebilir (Wu, 2006). Çalışmamızda bulunan değerler Çizelge 4.5'ten de okunduğu üzere  $n$  değeri 25 °C'de yaklaşık olarak 1.78 ile 1.81 arasında arasındadır. Aynı sıcaklıkta artan zincir uzunluğuna rağmen  $n$  değerinin azaldığı görülmektedir. Tüm sıcaklık değerlerinde Freundlich modelinin  $n$  değerlerinin 1 ve 10 arasında olması, yüzey aktif maddelerin sepiyolit üzerine adsorpsiyonunun istemli (spontane) ve fiziksel bir süreç olduğunun kanıtıdır (Sevim, 2010).

Yine çalışmamızdan elde ettiğimiz Freundlich sabitlerinden  $K_F$  değerleri Çizelge 4.5'te verilmiştir. Önceden de bahsedildiği gibi  $K_F$  sabitinin büyük değerleri, iyi bir adsorpsiyon için tercih sebebidir (Sevim, 2010). Çizelgeden görüldüğü üzere sepiyolit adsorpsiyonuna ait  $K_F$  değerleri 25 °C'de 0.005 ile 0.013 arasındadır. Buradan çıkan sonuca göre  $K_F$  değeri daha büyük olan ODEBAC'ın daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğudur. Diğer bir deyişle elde edilen bu değerler oktadesil dimetil etilbenzil amonyum klorürün (ODEBAC) sepiyolit üzerine adsorpsiyonu iyi bir adsorbat olduğunun göstergesidir.

Freundlich izoterm modelinin parametreleri incelendiğinde adsorpsiyon kapasitesini ifade eden  $K_F$  değerlerinin sepiyolit sistemi için artan sıcaklık değerleri ile azaldığı görülmektedir ki bu da bize yüzey aktif maddelerin sepiyolit ile adsorpsiyonunun düşük sıcaklıklarda yüksek değerlere ulaşma eğiliminde olduğunu işaret etmektedir.

### **4.3 Surfaktan Adsorpsiyonunun Termodinamik Esasları**

Çözeltiden katı yüzeyine adsorpsiyon olayının kantitatif (nicel) izahı için, bir başka ifadeyle, sepiyolit yüzeylerine reaktif adsorpsiyonunun mekanizmasını ortaya koymak için, deneysel yollarla elde edilen verilerin yanı sıra fizikokimyasal model yaklaşımları da gereklidir. Bu noktadan hareketle bu bölümde, adsorpsiyon deneylerinden ve izoterm eğrilerinden elde edilen veriler çeşitli adsorpsiyon modellerine uyarlanarak serbest adsorpsiyon enerjisi ( $\Delta G_{ads}^{\circ}$ ), adsorpsiyon entalpisi veya entalpi değişimi ( $\Delta H_{ads}^{\circ}$ ) gibi termodinamik parametrelerin belirlenmesi hedeflenmiştir. Serbest adsorpsiyon enerjisi ( $\Delta G_{ads}^{\circ}$ ) değeri, genel adsorpsiyon denkleminde faydalanılarak bulunabilir. Genel adsorpsiyon denklemi (4.5) ve reaktifin çok düşük konsantrasyonlarda adsorplanabilirliği (4.6) aşağıda verilmektedir (Yehia ve diğ., 1993).

$$\theta \cdot e^{(-2a\theta)} / (1 - \theta)^n = K \cdot C_d \quad (4.5)$$

$$K = e^{(-\Delta G^{\circ}_{ads} / RT)} / 55.5 \quad (4.6)$$

Burada;

K: Reaktifin çok düşük konsantrasyonlarda adsorplanabilirliği (Adsorpsiyon denge sabiti)

$C_d$ : Adsorplanan maddenin denge konsantrasyonu ( mol/l)

a: Yanal (lateral) etkileşim katsayısı

$\theta$ : Yüzeyin reaktif ile kaplanma derecesi (  $\Gamma / \Gamma_{max}$ )

n: Boyut oranı (reaktif molekülünün kesit alanı -su molekülünün kesit alanı)

R: Gaz sabiti (8.314 j/mol K)

T: Adsorpsiyon ısısı (Kelvin)

Serbest adsorpsiyon enerjisinin ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) hesaplanmasında önceden sözü edilen ve aşağıda detayları verilecek olan, Frumkin, Uyarlanmış Frumkin, Langmuir ve Flory-Huggins adsorpsiyon modellerinden faydalanılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler bu modellere uyduğu takdirde, belirlenen n, a ve K değerleri denklem 4.5 ve 4.6'da yerlerine konularak  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  hesaplanabilmektedir.

Söz konusu modeller ve verilerin bu modellere uydurulması sonucunda elde edilen termodinamik parametreler aşağıda sırası ile verilmiştir.

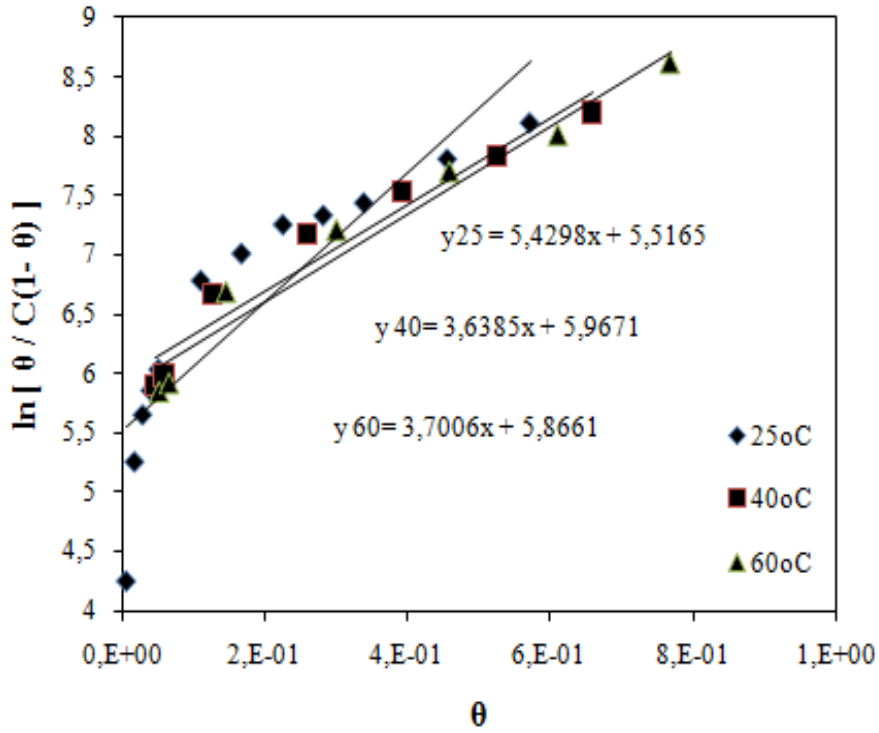
#### **Frumkin Modeli:**

Genel adsorpsiyon denkleminde (Eşitlik 4.5), eşitlik n=1 alındığında aşağıda eşitliği verilen Frumkin modeline dönüşür (Sabah, 2002). Buna göre;

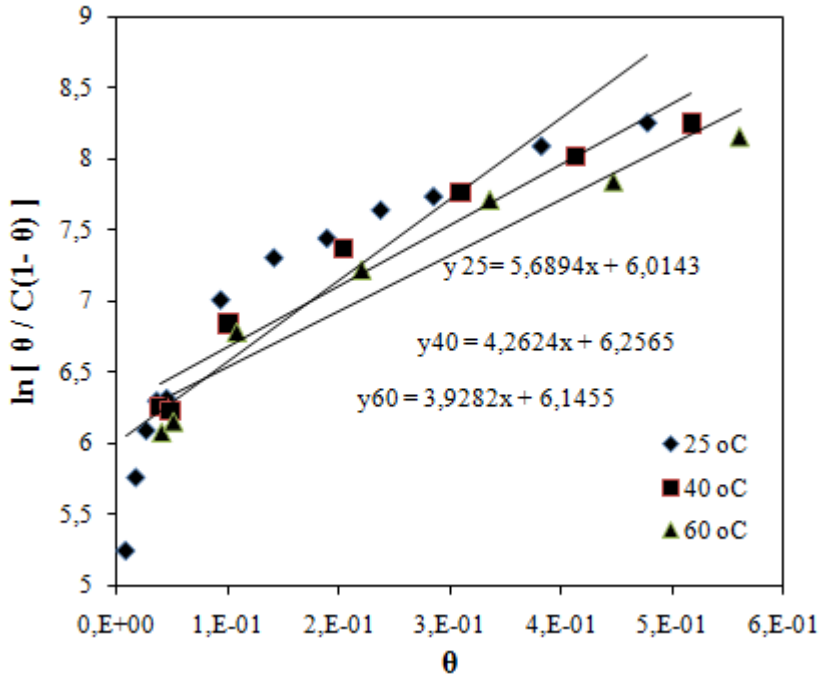
$$\ln [ \theta / C(1 - \theta) ] = 2a \theta + \ln K \quad (4.7)$$

Sepiyolit 25, 40 ve 60 °C sıcaklıklarda surfaktan ile muamele edilmesi sonucunda elde edilen adsorpsiyon izotermi verileri, Eşitlik 4.7'ye uyarlanmış ve adsorpsiyon eğrileri  $\theta$ 'nın bir fonksiyonu olarak Şekil 4.8 (a), (b) ve (c)'de verilmiştir.

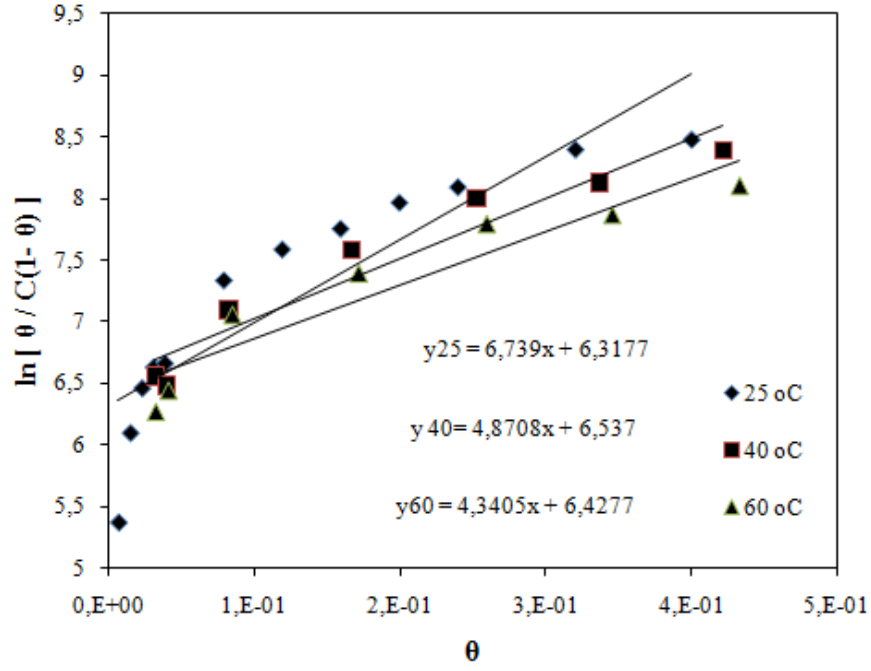
Bu eğrilerin eğiminden 2a değerleri ve y eksenini kestiği noktadan ise lnK değerleri dolayısı ile a ve K değerleri tespit edilmiştir.



(a)



(b)



(c)

**Şekil 4.8 :** Sepiyolit üzerine surfaktanların adsorpsiyon verilerinin Frumkin modeline uyarlanmasıyla elde edilen termodinamik bağıntılar.

Şekil 4.8'deki bağıntılar yardımı ile eşitlik 4.7 kullanılarak a ve K sabitleri bulunmuş ve Çizelge 4.6'da verilmiştir.

**Çizelge 4.6 :** Surfaktan molekülünün Frumkin modeli sabitleri ve serbest adsorbsiyon enerjisi

Surfaktanın ismi	Sıcaklık, °C	Frumkin sabitleri	$\Delta G_{ads}^{\circ}$ (j/mol)	$\Delta G_{ads}^{\circ}$ (kJ/mol)
TDEBAC	25	2a	5.4	
		K	248.8	-23099.7
	40	2a	3.6	
		K	390.4	-25409.2
60	2a	3.7		
	K	352.9	-25152.2	
HDEBAC	25	2a	5.7	
		K	409.2	-24305.9
	40	2a	4.3	
		K	521.4	-26145.8
60	2a	3.9		
	K	466.6	-25863.3	
ODEBAC	25	2a	6.7	
		K	554.3	-25041.1
	40	2a	4.9	
		K	690.2	-26859.7
60	2a	4.3		
	K	618.7	-26581.5	



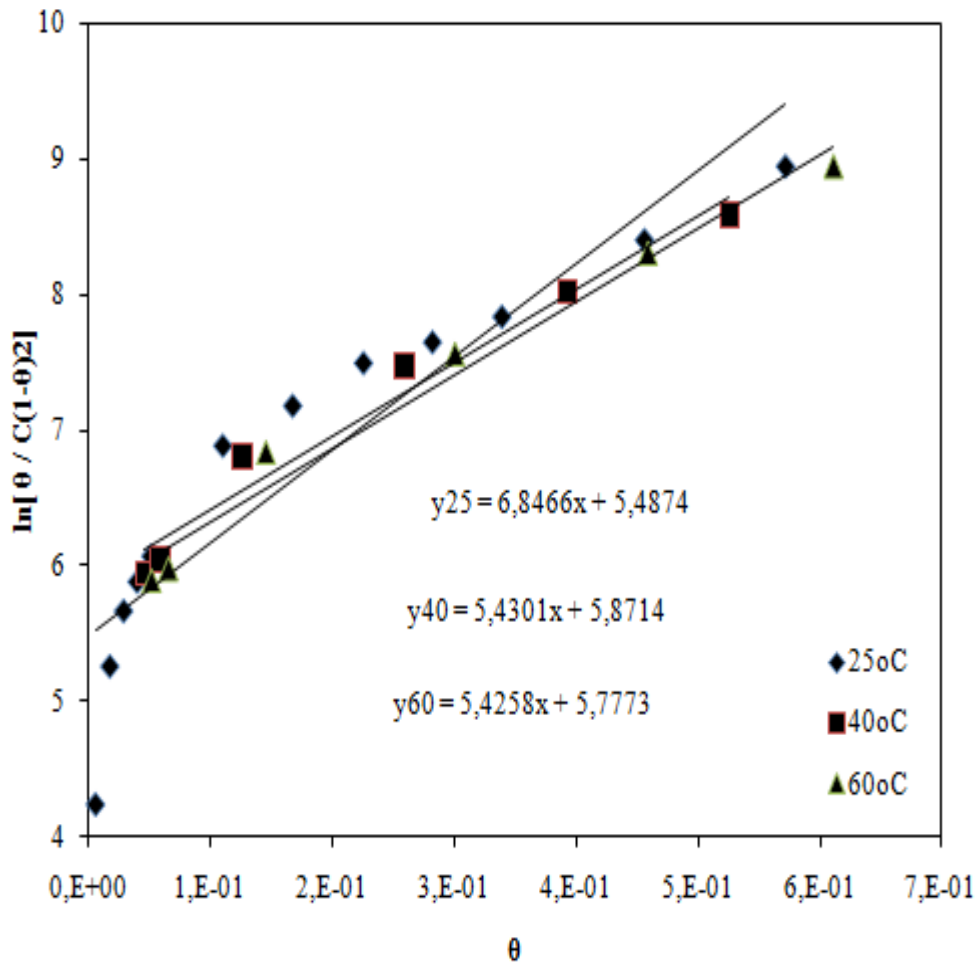
### Uyarlanmış Frumkin Modeli:

(4.7) no'lu denklem,  $n=2$  alındığında aşağıda eşitliği verilen Uyarlanmış Frumkin modeline dönüşür. Buna göre 4.8 no'lu denklem elde edilmiştir:

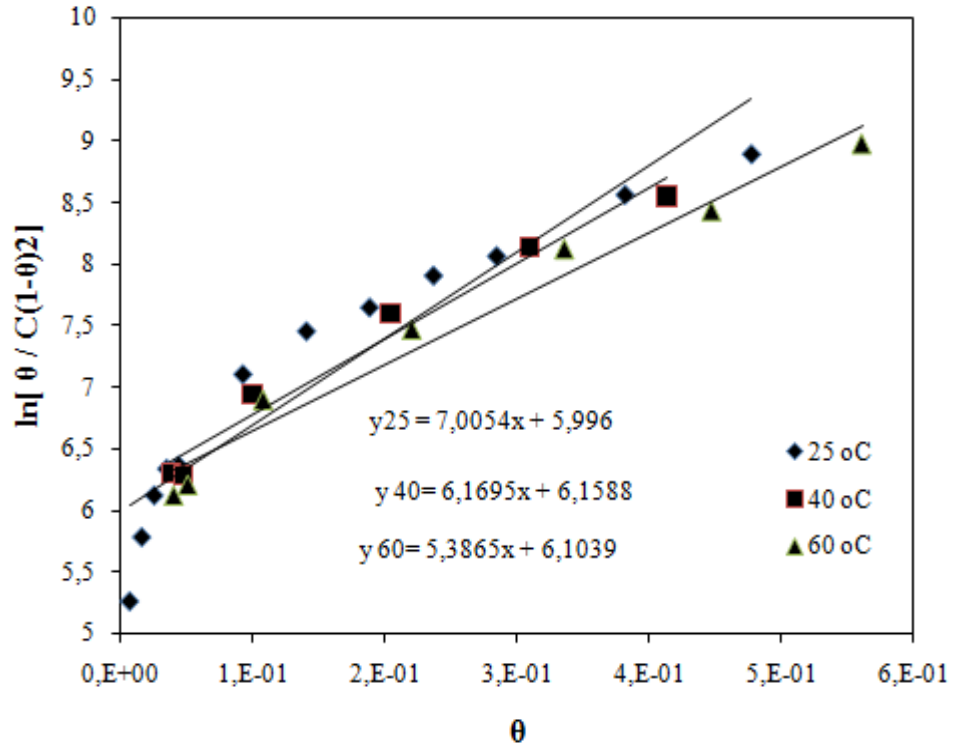
$$\ln\left(\frac{\theta}{C(1-\theta)^2}\right) = 2a\theta + \ln K \quad (4.8)$$

Sepiyolitin 25, 40 ve 60°C sıcaklıklarda, TDEBAC, HDEBAC ve ODEBAC ile muamele edilmesi sonucunda elde edilen adsorpsiyon izotermi verileri, denklem (4.8)'a uyarlanmış ve adsorpsiyon eğrileri  $\theta$ 'nın bir fonksiyonu olarak Şekil 4.9(a),(b) ve (c)'de ayrı ayrı verilmiştir. Bu eğrilerin eğimlerinden  $2a$  değerleri ve  $y$  eksenini kestiği noktadan ise  $K$  değerleri tespit edilmiştir.

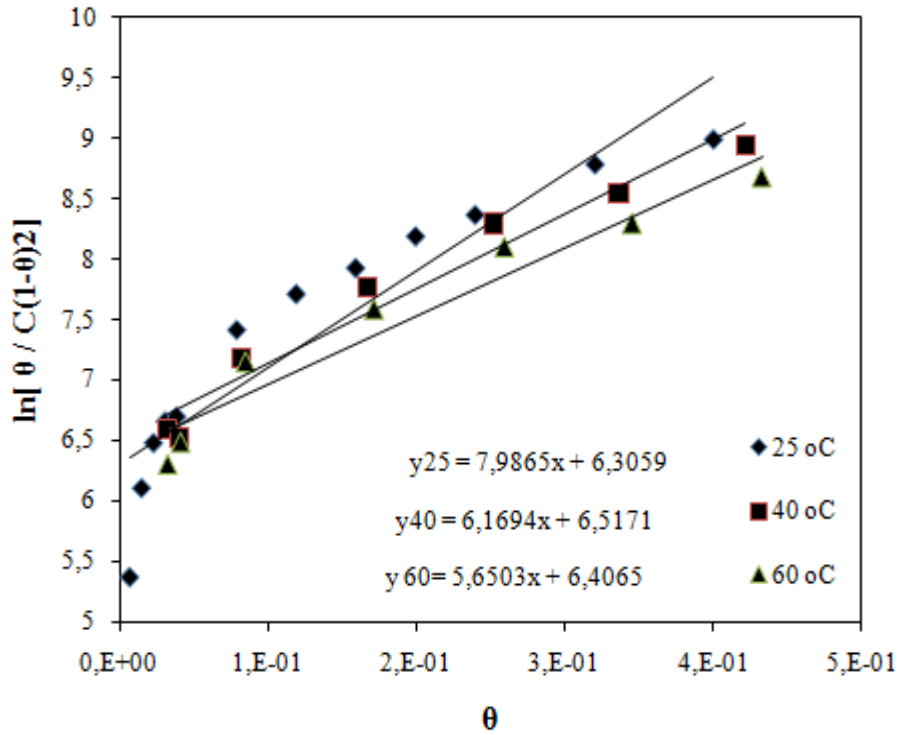
Şekil 4.9'daki uyarlanmış Frumkin modeli bağlantıları kullanılarak bulunan sabitler yardımı ile serbest adsorpsiyon enerjisi hesap edilmiş ve Çizelge 4.7 elde edilmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.9 : Sürfaktan-sepiyolit adsorpsiyon verilerinin Uyarlanmış Frumkin modeline uyarlanmasıyla elde edilen termodinamik bağıntılar.

**Çizelge 4.7 :** Sürfaktan moleküllerinin Uyarlanmış Frumkin modeli sabitleri ve serbest adsorbsiyon enerjisi.

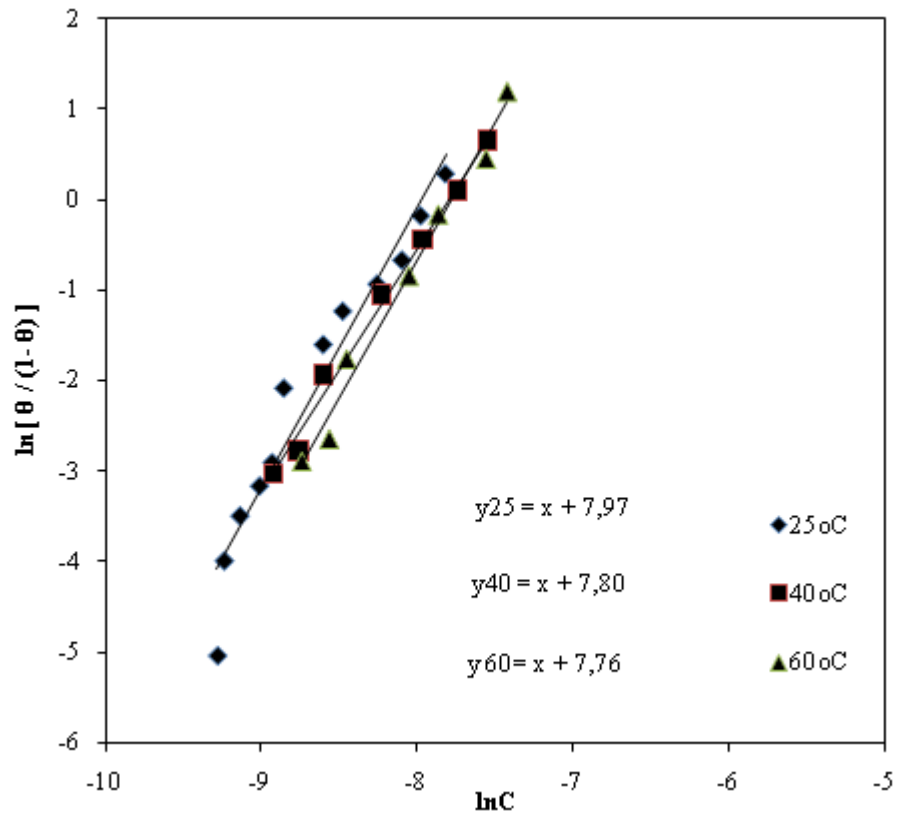
Sürfaktanın ismi	Sıcaklık, °C	Uyarlanmış Frumkin sabitleri		$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ (j/mol)	$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ (kj/mol)
		2a	K		
<b>TDEBAC</b>	25 °C	2a	6.8		
		K	241.6	-23029.2	-23.0
	40 °C	2a	5.4		
		K	354.7	-25165.7	-25.2
	60 °C	2a	5.4		
		K	322.9	-24926.2	-24.9
<b>HDEBAC</b>	25 °C	2a	7.0		
		K	401.8	-24261.6	-24.3
	40 °C	2a	6.2		
		K	472.9	-25897.1	-25.9
	60 °C	2a	5.8		
		K	424.6	-25623.3	-25.6
<b>ODEBAC</b>	25 °C	2a	7.9		
		K	547.8	-25012.5	-25.0
	40 °C	2a	6.2		
		K	676.6	-26809.1	-26.8
	60 °C	2a	5.7		
		K	605.8	-26527.6	-26.6

**Langmuir Modeli:**

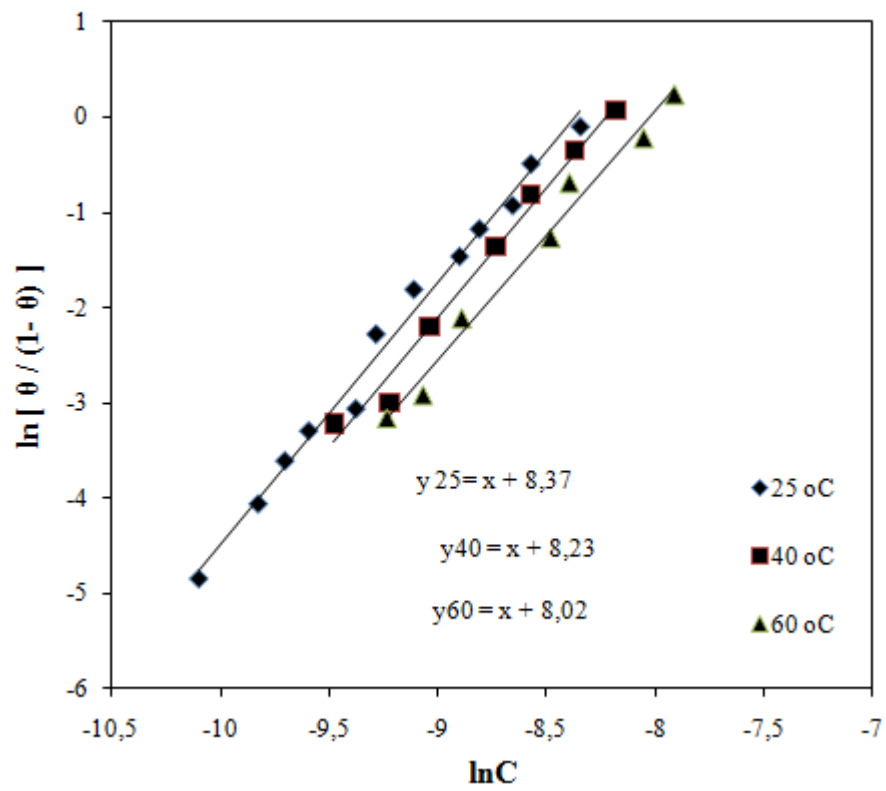
(4.5) no'lu denklem, yanıl etkileşim katsayısı  $a=0$  ve  $n=1$  alındığında aşağıda eşitliği verilen Langmuir modeline dönüşür. Buna göre ;

$$\ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \ln C + \ln K \quad (4.9)$$

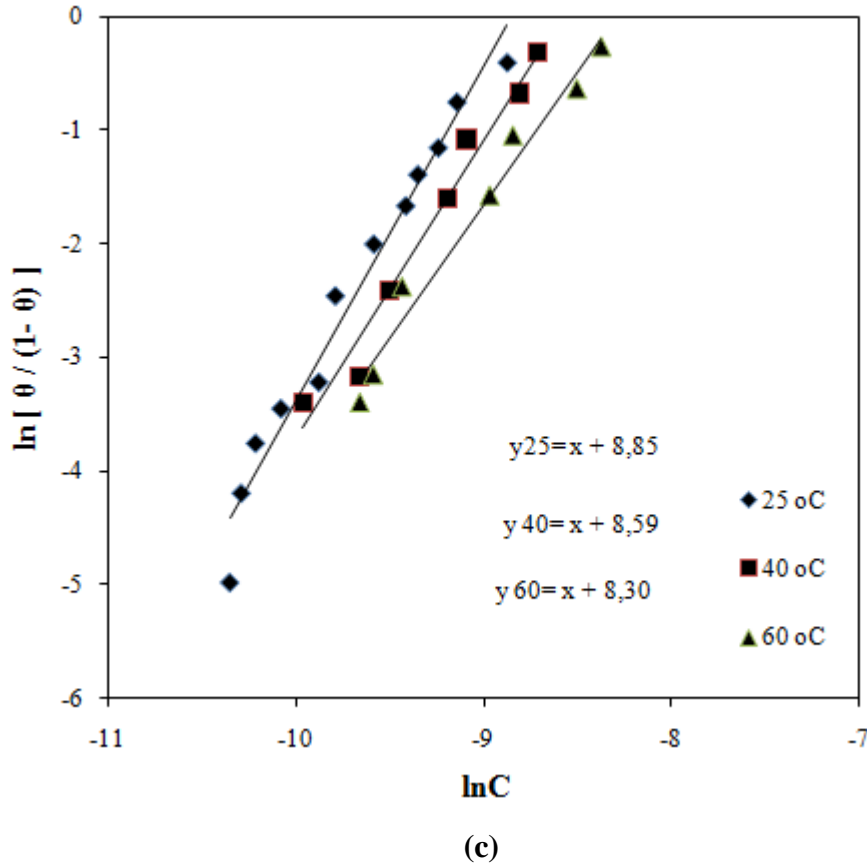
Sepiyolitin 25, 40 ve 60°C sıcaklıklarda, TDEBAC, HDEBAC ve ODEBAC ile muamele edilmesi sonucunda elde edilen adsorpsiyon izotermi verileri, denklem (4.9)'a uyarlanmış ve adsorpsiyon eğrileri  $\ln C$ 'nin bir fonksiyonu olarak Şekil 4.10(a),(b) ve (c) verilmiştir. Bu eğrilerin eğimlerinden  $a$  değerleri ve  $y$  eksenini kestiği noktadan ise  $K$  değerleri tespit edilmiştir.



(a)



(b)



**Şekil 4.10 :** Surfaktan-sepiyolit adsorpsiyon verilerinin Langmuir modeline uyarlanmasıyla elde edilen termodinamik bağıntılar.

Langmuir hesaplamalarında bir noktanın altını çizmekte fayda var. Hesaplamalar sırasında grafiklerin y noktasını kestiği nokta direkt  $\ln K$  değeri olarak alınmamıştır. Bunun nedeni grafikler çizilirken denklem 4.9' u göz önüne alırsak, elde edilen grafik denklemi  $y=x+b$  olmalıdır. Yani  $x$ ' in katsayısı 1 olmalıdır. Fakat bizim deneysel veriler ile elde ettiğimiz grafiklerin denklemi  $y=ax+b$  şeklindedir. Örneğin TDEBAC için 25 °C denklemi gerçekte  $y=y = 3.1089x + 24.783$  olarak bulunmuştur. Bizim yapmamız gereken bu  $y=ax+b$  şeklindeki denklemi denklem 4.9' a benzetmek yani  $y=x+b$  haline dönüştürmektir ki buda denklemi  $a$ 'ya bölmekle kolaylıkla yapılabilir. 25 °C ODEBAC denklemi için bu işlemi yaparsak, yeni denklem  $y= x+ 8.85$  olarak bulunur (Şekil 4.10(c)). Bununla birlikte enerji hesaplamalarında da bu şekilde elde edilen  $\ln K= 8.85$  değeri kullanılmıştır.

Şekil 4.10'daki bağıntılar yardımı ile  $y$  eksenini kesen  $K$  değerlerinin üs fonksiyonu alınarak serbest adsorbsiyon enerjileri hesaplanmıştır. Çizelge 4.8'de detaylandırılmıştır.

**Çizelge 4.8 :** Surfaktan moleküllerinin Langmuir sabitleri ve serbest adsorbsiyon enerjisi.

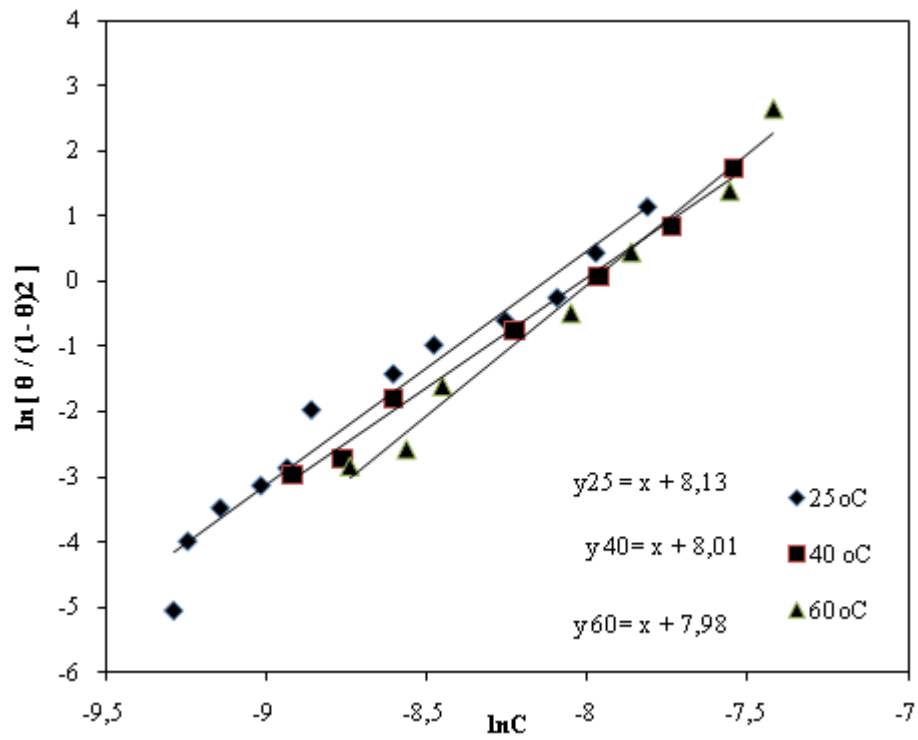
surfaktanın ismi	Sıcaklık, °C	Langmuir sabitleri	$\Delta G_{ads}^{\circ}$ (j/mol)	$\Delta G_{ads}^{\circ}$ (kj/mol)
<b>TDEBAC</b>	25	a	0	
		K	2897.6	-29048.8
	40	a	0	
		K	2435.8	-30069.2
	60	a	0	
		K	2381.3	-30011.9
<b>HDEBAC</b>	25	a	0	
		K	4297.5	-30003.9
	40	a	0	
		K	3749.9	-31167.3
	60	a	0	
		K	3051.9	-30643.1
<b>ODEBAC</b>	25	a	0	
		K	6998.3	-31185.6
	40	a	0	
		K	5359.2	-32076.1
	60	a	0	
		K	3999.6	-31331.4

**Flory-Huggins Modeli:**

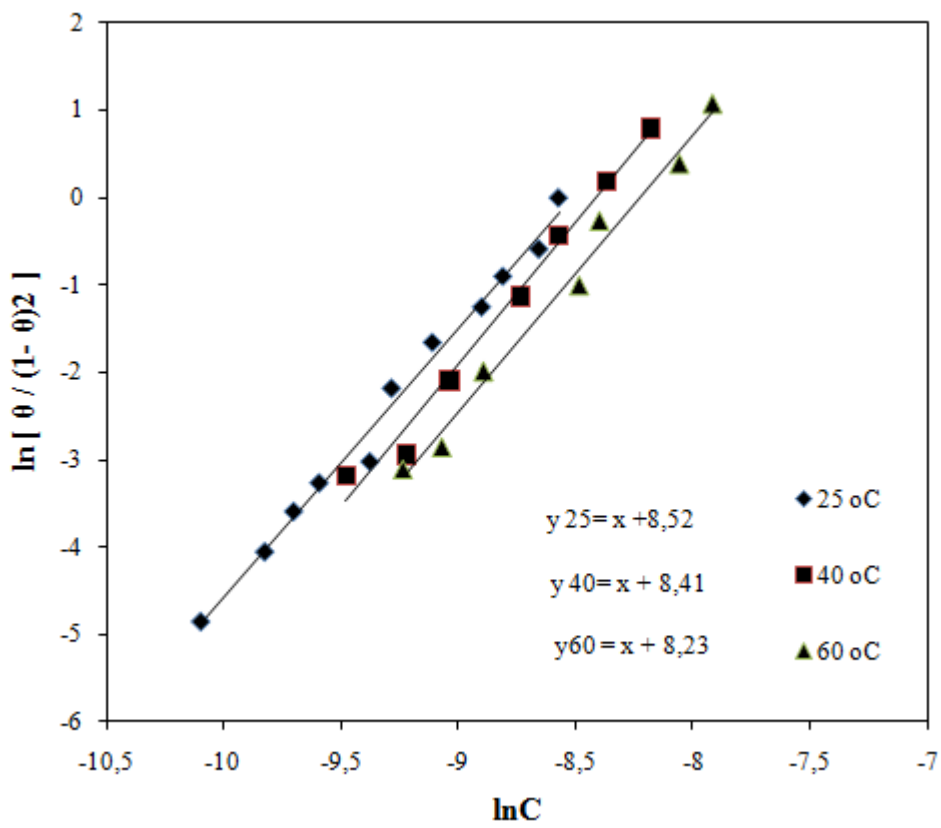
(4.5) no'lu denklem, yanıl etkileşim katsayısı  $a=0$  ve  $n=2$  alındığında aşağıda eşitliği verilen Flory-Huggins modeline dönüşür. Buna göre 4.10 no'lu denklem elde edilmiştir.

$$\ln\left(\frac{\theta}{(1-\theta)^2}\right) = \ln C + \ln K \quad (4.10)$$

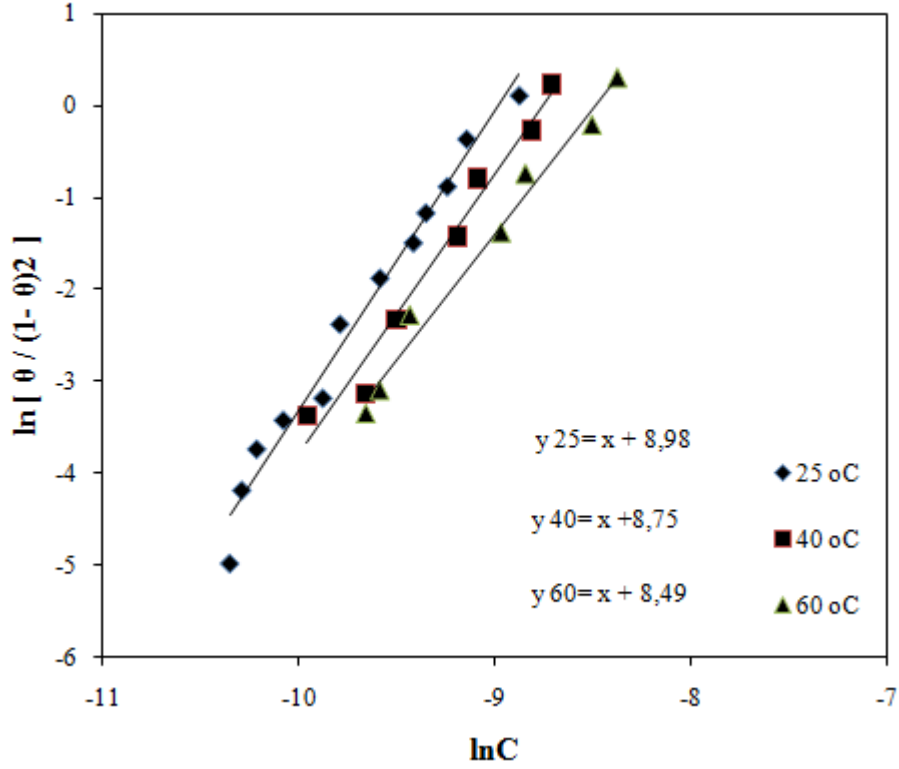
Sepiyolitin 25, 40 ve 60°C sıcaklıklarda, TDEBAC, HDEBAC ve ODEBAC molekülleri ile muamele edilmesi sonucunda elde edilen adsorpsiyon izotermi verileri, denklem (4.10)'a uyarlanmış ve adsorpsiyon eğrileri  $\ln C$ 'nin bir fonksiyonu olarak Şekil 4.11(a), (b) ve (c)'de verilmiştir. Bu eğrilerin eğimlerinden  $a$  ve  $y$  eksenini kestiği noktadan ise  $K$  değerleri tespit edilmiştir. Şekil 4.11'deki bağıntılar yardımı ile  $y$  eksenini kesen  $K$  değerlerinin üs fonksiyonu alınarak serbest adsorpsiyon enerjileri hesaplanmıştır. Çizelge 4.9'da detaylandırılmıştır.



(a)



(b)



(c)

**Şekil 4.11** : Flory-Huggins modelinin uyarlanmasıyla elde edilen termodinamik bağıntılar.

**Çizelge 4.9** : Flory-Huggins modelinin uyarlanmasıyla elde edilen sabitler ve serbest adsorbsiyon enerjisi.

Surfaktanın ismi	Sıcaklık °C	Flory-Huggins sabitleri	$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ (j/mol)	$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ (kJ/mol)
<b>TDEBAC</b>	25	a	0	
		K	3396.1	-29433.5
	40	a	0	
		K	3022.2	-30618.2
	60	a	0	
		K	2928.6	-30538.1
<b>HDEBAC</b>	25	a	0	
		K	5005.2	-30373.3
	40	a	0	
		K	4505.6	-31634.6
	60	a	0	
		K	3734.9	-31157.1
<b>ODEBAC</b>	25	a	0	
		K	7956.8	-31496.6
	40	a	0	
		K	6339.5	-32503.7
	60	a	0	
		K	4856.9	-31825.7



Sepiyolit-surfaktan sistemlerinin değişik adsorpsiyon modellerine göre hesaplanan serbest adsorpsiyon enerjisi ( $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ ) ve yanal etkileşim katsayısı (a) değerleri Çizelge 4.10'de topluca verilmiştir.

**Çizelge 4.10 :** Hesaplanmış Serbest Adsorpsiyon Enerjisi ( $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ ) ve Yanal Etkileşim Katsayısı (a) verileri.

Surfaktanın ismi	SICAKLIK (°C)	FRUMKİN		UYARLANMIŞ FRUMKİN		LANGMUIR	FLORY-HUGGINS
		$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ (kJ/mol)	a	$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ (kJ/mol)	a	$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ (kJ/mol)	$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ (kJ/mol)
<b>TDEBAC</b>	25	-23.1	2.7	-23.0	3.4	-29.1	-29.4
	40	-25.4	1.8	-25.2	2.7	-30.1	-30.6
	60	-25.2	1.9	-24.9	2.7	-30.0	-30.5
<b>HDEBAC</b>	25	-24.3	2.8	-24.3	3.5	-30	-30.4
	40	-26.2	2.1	-25.9	3.1	-31.2	-31.6
	60	-25.9	1.9	-25.6	2.9	-30.6	-31.2
<b>ODEBAC</b>	25	-25.0	3.4	-25.0	3.9	-31.2	-31.5
	40	-26.9	2.4	-26.8	3.1	-32.1	-32.5
	60	-26.6	2.2	-26.5	2.8	-31.3	-31.8

Çizelge 4.10'da incelediğimizde üzerinde duracağımız ilk konu Frumkin ve uyarlanmış Frumkin modellerinden elde edilen a (yanal etkileşim katsayısı) parametresidir. Bu parametre, yüzeyde adsorplanan adsorbat molekülleri arasındaki yanal etkileşim kuvvetlerinin gücünü göstermektedir. a katsayısının büyüklüğü kaplanma derecesinin büyüklüğüne bağlı olarak artar ve bu değerin mutlak değerce büyük ve küçük olması etkileşimin şiddetini gösterir. a değerlerinin negatif olması adsorbat molekülleri arasında etkileşimin olduğunu ve genellikle adsorbatın polar kısımlarının birbirleriyle etkileşimde bulduklarını (pozitif olması durumunda ise itildiklerini) belirtmektedir (Sabah, 1998).

Çizelge 4.10'da gördüğümüz gibi hesaplanan a değerleri surfaktan-sepiyolit sistemleri için nispeten küçük ve pozitif çıkmıştır. a değerinin küçük ve pozitif olması adsorpsiyon tabakasındaki çekim kuvvetlerinin zayıf yanal etkileşimler olduğunu işaret eder (Martinez, Stern, 2002). Buradan çıkan sonuç surfaktanın sepiyolit üzerine adsorpsiyonunda yanal etkileşimin zayıf olduğu ve adsorbatın polar kısımlarının birbirini itmekte olduğudur. Çizelgeden a yanal etkileşim katsayısı ile ilgili çıkan diğer bir sonuç zincir boyunun artması ile her sıcaklıkta a'nın büyüklüğünün artmasının doğrusal olmasıdır.

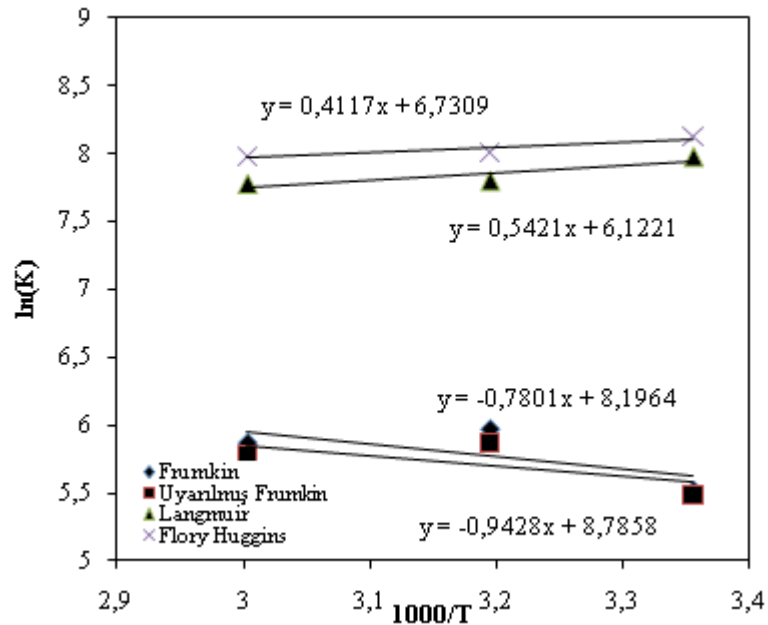
Çizelge 4.10’da gördüğümüz gibi hesaplanan tüm  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  verilerinin negatif olması sepiyolit-surfaktan sistemi için adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden olduğunun (spontane) kanıtıdır (Sevim, 2010). Ayrıca bu  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  verilerinin düşük olması da adsorpsiyonun fiziksel bir süreç olduğunu gösterir. Ayrıca Çizelgeden gördüğümüz bir diğer sonuç ise langmuir ve flory-huggins modelleri ile hesaplanan serbest adsorbsiyon enerjilerinin ( $\Delta G_{ads}^{\circ}$ ) her sıcaklıkta Frumkin ve Uyarılmış Frumkin model değerlerinden daha büyük olmasıdır.

Adsorpsiyon türünün belirlenmesinde en önemli bir termodinamik parametre olan adsorpsiyon ısısı ( $\Delta H_{ads}^{\circ}$ ), buraya kadar elde edilen veriler ile Clausius Clapeyron denkleminde yararlanılarak bulunabilmektedir. Clausius Clapeyron denklemi aşağıda verilmiştir (Çelik ve Yoon, 1991).

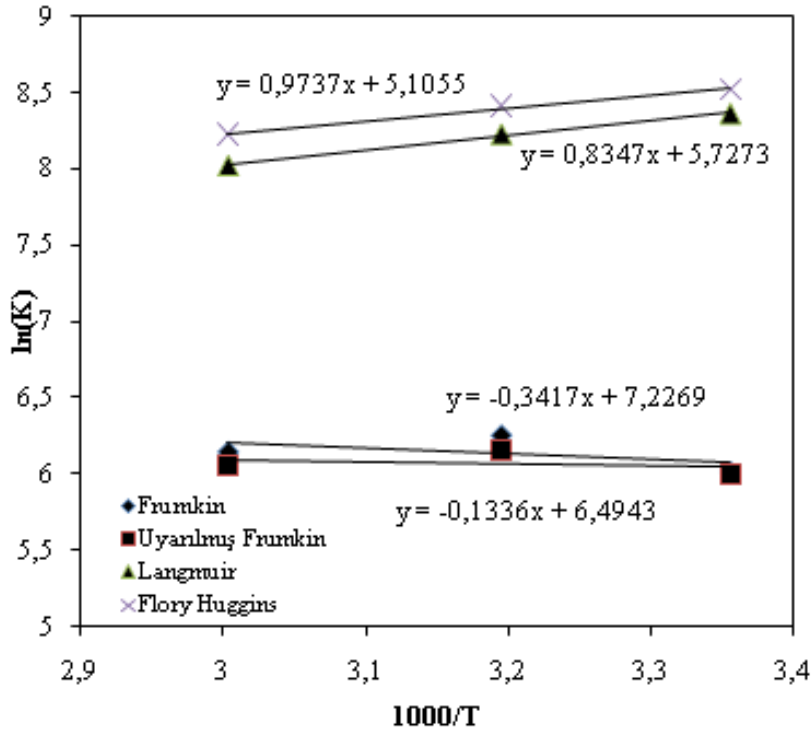
$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{R} \quad (4.11)$$

Bu denklemden hareketle, surfaktanlar için  $\ln K$ ’nın  $1/T$ ’nin bir fonksiyonu olarak çizilmiş adsorpsiyon eğrileri her bir surfaktan için Şekil 4.12(a),(b) ve (c)’de görülmektedir.

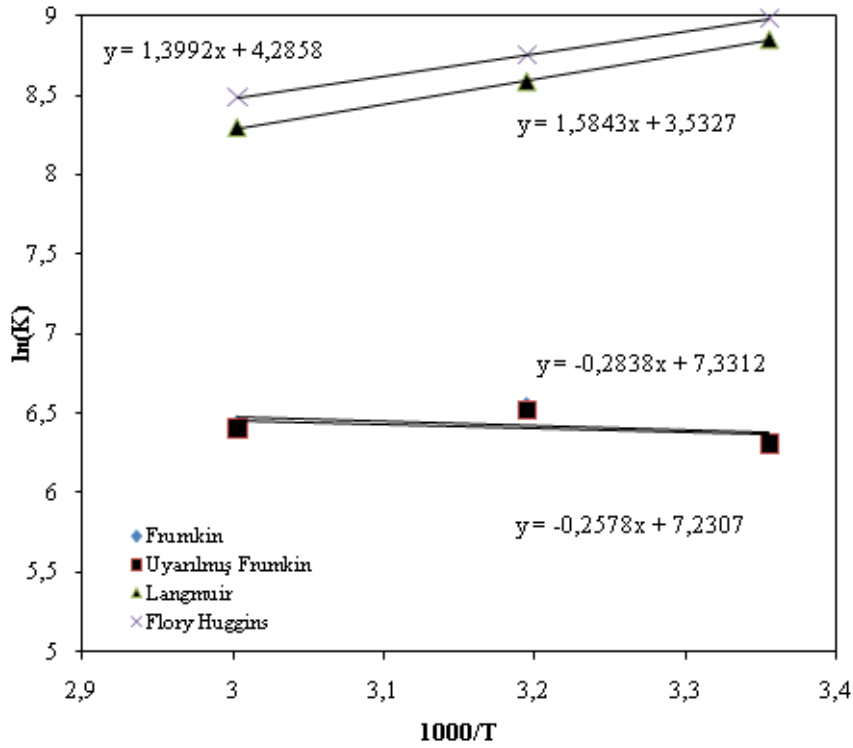
Bu eğrilerden elde edilen eğim değerleri, (4.11) no.’lu denklemde yerine konulduğunda, her bir adsorpsiyon modeline ait “ $\Delta H_{ads}^{\circ}$ ” değerleri tespit edilebilmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.12 : Sepiyolit-ODEBAC sisteminde  $\ln K$ 'nin  $1/T$ 'nin fonksiyonu olarak çizilen adsorpsiyon eğrileri.

Buna göre;

**TDEBAC için:**

Frumkin modelinde  $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ} = -0.94 = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}}{8.1314} \Rightarrow \Delta H_{\text{ads}}^{\circ} = 7.67 \text{ kJ/mol}$

Uyarlanmış Frumkin modelinde  $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ} = -0.78 = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}}{8.1314} \Rightarrow \Delta H_{\text{ads}}^{\circ} = 6.34 \text{ kJ/mol}$

Langmuir modelinde  $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ} = 0.54 = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}}{8.1314} \Rightarrow \Delta H_{\text{ads}}^{\circ} = -4.41 \text{ kJ/mol}$

Flory-Huggins modelinde  $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ} = 0.41 = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}}{8.1314} \Rightarrow \Delta H_{\text{ads}}^{\circ} = -3.35 \text{ kJ/mol}$

**HDEBAC için:**

Frumkin modelinde  $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ} = -0.34 = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}}{8.1314} \Rightarrow \Delta H_{\text{ads}}^{\circ} = 2.78 \text{ kJ/mol}$

Uyarlanmış Frumkin modelinde  $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ} = -0.13 = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}}{8.1314} \Rightarrow \Delta H_{\text{ads}}^{\circ} = 1.09 \text{ kJ/mol}$

Langmuir modelinde  $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ} = 0.97 = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}}{8.1314} \Rightarrow \Delta H_{\text{ads}}^{\circ} = -7.92 \text{ kJ/mol}$

Flory-Huggins modelinde  $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ} = 0.83 = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}}{8.1314} \Rightarrow \Delta H_{\text{ads}}^{\circ} = -6.79 \text{ kJ/mol}$

**ODEBAC için:**

Frumkin modelinde  $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ} = -0.74 = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}}{8.1314} \Rightarrow \Delta H_{\text{ads}}^{\circ} = 5.98 \text{ kJ/mol}$

Uyarlanmış Frumkin modelinde  $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ} = -0.72 = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}}{8.1314} \Rightarrow \Delta H_{\text{ads}}^{\circ} = 5.86 \text{ kJ/mol}$

Langmuir modelinde  $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ} = 1.58 = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}}{8.1314} \Rightarrow \Delta H_{\text{ads}}^{\circ} = 12.88 \text{ kJ/mol}$

Flory-Huggins modelinde  $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ} = 1.40 = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}}{8.1314} \Rightarrow \Delta H_{\text{ads}}^{\circ} = 11.38 \text{ kJ/mol}$

Yukarıda her bir model için ayrı ayrı hesaplanan  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  ve  $\Delta H_{ads}^{\circ}$  değerleri, denklem (4.12)'de yerine konularak  $T\Delta S_{ads}^{\circ}$  değerleri hesaplanabilir.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} < 0 \quad \mathbf{4.12}$$

Bu şekilde hesaplanmış  $T\Delta S_{ads}^{\circ}$  değerleri ve diğer termodinamik parametreler Çizelge 4.11'de topluca verilmiştir.

Langmuir ve Flory-Huggins modellerinin aksine Frumkin düşük ve uyarlanmış Frumkin çok düşük  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  değerleri vermektedir (Çizelge 4.11). Hesaplamalarda kullanılan modeller içinde gerek  $R^2$  korelasyon sabitlerinin yüksek oluşundan gerekse de modelleme de yanal etkileşim (a) ve boyut oranının (n) her ikisini birden hesaba kattığı için Frumkin ve Uyarlanmış Frumkin modelleri diğer modellere göre daha iyi tahmin yapmaktadır.

Bu kabullere göre elde edilen yaklaşık  $\Delta G_{ads}^{\circ} = -23.03/4.18 = -5.51$  Kcal/mol değeri büyüklük olarak fiziksel adsorpsiyon sergileyen sistemler için görülen tipik özelliklerdendir.

Bir adsorpsiyon olayının fiziksel veya kimyasal olduğunu belirleyen asıl termodinamik büyüklük  $\Delta H_{ads}^{\circ}$  (adsorpsiyon entalpisi)'dir. Bilindiği gibi adsorpsiyon olayının kendiliğinden olup olmadığını belirleyen serbest adsorpsiyon enerjisi, entalpik ve entropik olmak üzere iki katkıdan meydana gelmektedir (Sabah, 1998). Frumkin ve Uyarlanmış frumkin modellerine göre entalpik katkı ( $\Delta H_{ads}^{\circ}$ ), tüm adsorpsiyon enerjisi dikkate alındığında sistem için çok küçük bir oranı teşkil etmektedir. Ayrıca  $(-T\Delta S)$  olarak tanımlanan entropik katkı ise yaklaşık olarak serbest adsorpsiyon enerjisine ( $\Delta G_{ads}^{\circ}$ ) eşittir. Bu yüzden sepiyolit -surfaktan sistemi üzerine adsorplanma mekanizmasının entropik güdümlü olduğu söylenebilir. Adsorpsiyon ısı ( $\Delta H_{ads}^{\circ}$ ) değerlerinin 4-6 kJ/mol gibi düşük düzeylerde olması da adsorpsiyonun fiziksel olduğunun bir kanıtıdır.

$T\Delta S_{ads}^{\circ}$  değerlerine baktığımızda değerlerin negatif ve yüksek olduğunu görmekteyiz.  $T\Delta S_{ads}^{\circ}$ 'nin negatif değerleri adsorpsiyon sırasında kil-çözelti ara yüzeyinde azalan düzensizliğin bir göstergesidir. Bununla birlikte adsorbatın çözültiden katı yüzeye adsorpsiyonu ortamın düzensizliğinin azalmasından dolayı  $T\Delta S_{ads}^{\circ}$  negatiftir. Frumkin ve uyarlanmış Frumkin modellerinin aksine Langmuir ve Flory-Huggins skaler olarak daha düşük  $T\Delta S_{ads}^{\circ}$  değerlerivermektedir.

**Çizelge 4.11 : Sepiyolit üzerine TDEBAC, HDEBAC ve ODEBAC adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri.**

SİSTEM	SICAKLIK MAX.ADS.		FRUMKİN			UYARLANMIŞ FRUMKİN				LANGMİR			FLORY-HUGGİNS	
	1/T Kelvin	$\Gamma_{\max}$ mol/m <sup>2</sup>	$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ kJ/mol	$\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$ kJ/mol	$-T\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$ kJ/mol	$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ kJ/mol	$\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$ kJ/mol	$-T\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$ kJ/mol	$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ kJ/mol	$\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$ kJ/mol	$-T\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$ kJ/mol	$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ kJ/mol	$\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$ kJ/mol	$-T\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$ kJ/mol
TDEBAC/ Sepiyolit	3,36x10 <sup>-3</sup>	1,73x10 <sup>-6</sup>	-23,1	7,67	-30,77	-23,03	6,34	-29,37	-29,05	-4,41	-24,64	-29,43	-3,35	-26,09
	3,19x10 <sup>-3</sup>	1,48x10 <sup>-6</sup>	-25,41	7,67	-33,08	-25,17	6,34	-31,51	-30,07	-4,41	-25,66	-30,62	-3,35	-27,27
	3,00x10 <sup>-3</sup>	1,26x10 <sup>-6</sup>	-25,15	7,67	-32,82	-24,93	6,34	-31,27	-30,01	-4,41	-25,6	-30,54	-3,35	-27,19
HDEBAC/ Sepiyolit	3,36x10 <sup>-3</sup>	2,11x10 <sup>-6</sup>	-24,31	2,78	-27,08	-24,26	1,09	-25,35	-30	-7,92	-22,08	-30,37	-6,79	-23,59
	3,19x10 <sup>-3</sup>	1,94x10 <sup>-6</sup>	-26,15	2,78	-28,92	-25,89	1,09	-26,99	-31,17	-7,92	-23,25	-31,63	-6,79	-24,85
	3,00x10 <sup>-3</sup>	1,77x10 <sup>-6</sup>	-25,86	2,78	-28,64	-25,62	1,09	-26,71	-30,64	-7,92	-22,72	-31,16	-6,79	-24,37
ODEBAC/ Sepiyolit	3,36x10 <sup>-3</sup>	2,54x10 <sup>-6</sup>	-25,04	5,98	-31,02	-25,01	5,86	-30,87	-31,19	-12,88	-18,31	-31,5	-11,38	-20,12
	3,19x10 <sup>-3</sup>	2,41x10 <sup>-6</sup>	-26,86	5,98	-32,84	-26,81	5,86	-32,67	-32,08	-12,88	-19,2	-32,5	-11,38	-21,12
	3,00x10 <sup>-3</sup>	2,33x10 <sup>-6</sup>	-26,58	5,98	-32,56	-26,53	5,86	-32,38	-31,33	-12,88	-18,45	-31,83	-11,38	-20,45

#### 4.4 Sepiyolit Üzerine Sürfaktan Adsorbsiyonun FT-IR Spektrofotometrik Yöntemle İncelenmesi

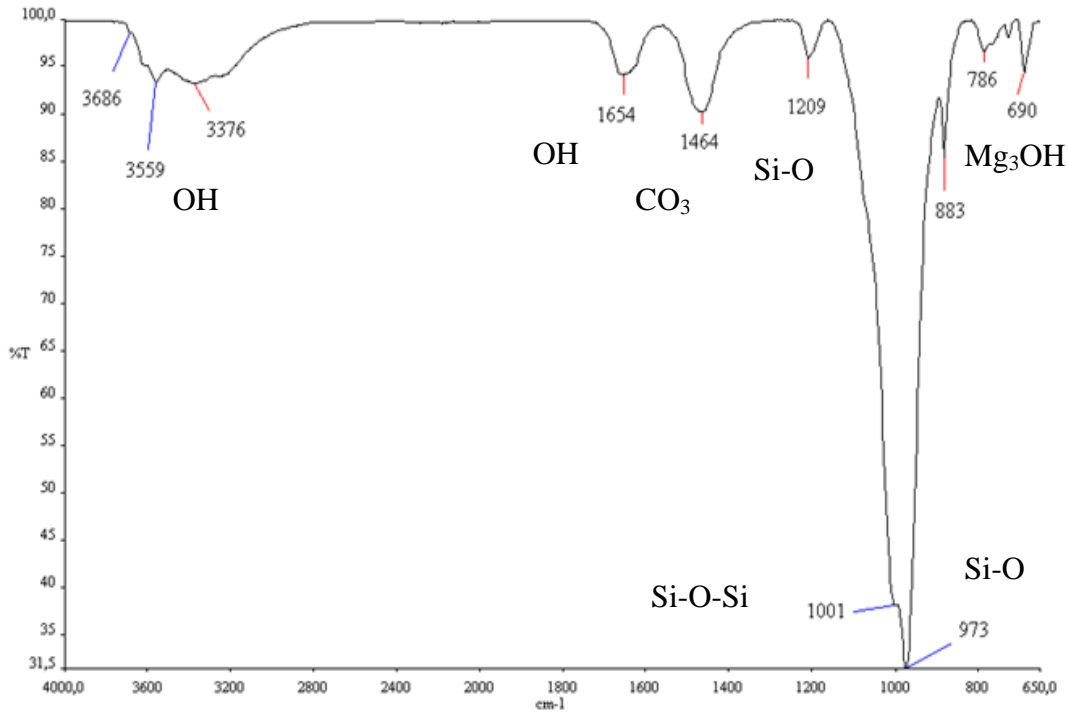
Yapılan adsorpsiyon işlemleri sonucunda sepiyolit bünyesine adsorplanmış surfaktan moleküllerinin yapı içine girip girmediği ve kille arasında kurulan bağın kimyasal veya fiziksel olduğunu teyit etmek için adsorpsiyon sonucu elde edilen kuru organosepiyolit kompozitleri FT-IR spektroskopisi ile incelenmiştir. Bu çalışmanın verilerine ve sonuçlarına geçmeden önce kısaca kil minerallerinin genel titreşim türleri ve bölgeleri Çizelge 4.12’ te verilmiştir (Tekin, 2004).

Toz haldeki numunelerin oda sıcaklığındaki IR-analizleri, 4000-600 cm<sup>-1</sup> dalga boyu aralığındaki bölgelerde yapılmıştır.

Şekil 4.13, deneyde kullanılan sepiyolitın IR-spektrumunu göstermektedir. Buna göre, 3718-3680 cm<sup>-1</sup> bölgesinde görülen ve şiddeti fazla olmayan Mg-OH bandları, oktahedral tabakada yer alan hidroksil grupları ile yüzeydeki hidroksil gruplarının OH gerilme titreşimine bağlı olarak oluşmaktadır. 3559 cm<sup>-1</sup> deki band ise oktahedral tabakadaki Mg-koordinasyonunda yer alan bağlı su ve kanal boşluklarında bulunan zeolitik suya ait OH-gerilme bandlarıdır. OH-bükülme titreşimine bağlı olarak gelişen 1654 cm<sup>-1</sup> deki band ise yine bağlı suyu yansıtmaktadır (Ahlrichs ve diğ.,1975).

**Çizelge 4.12 :** Kil minerallerinin genel titreşim türleri ve bölgeleri.

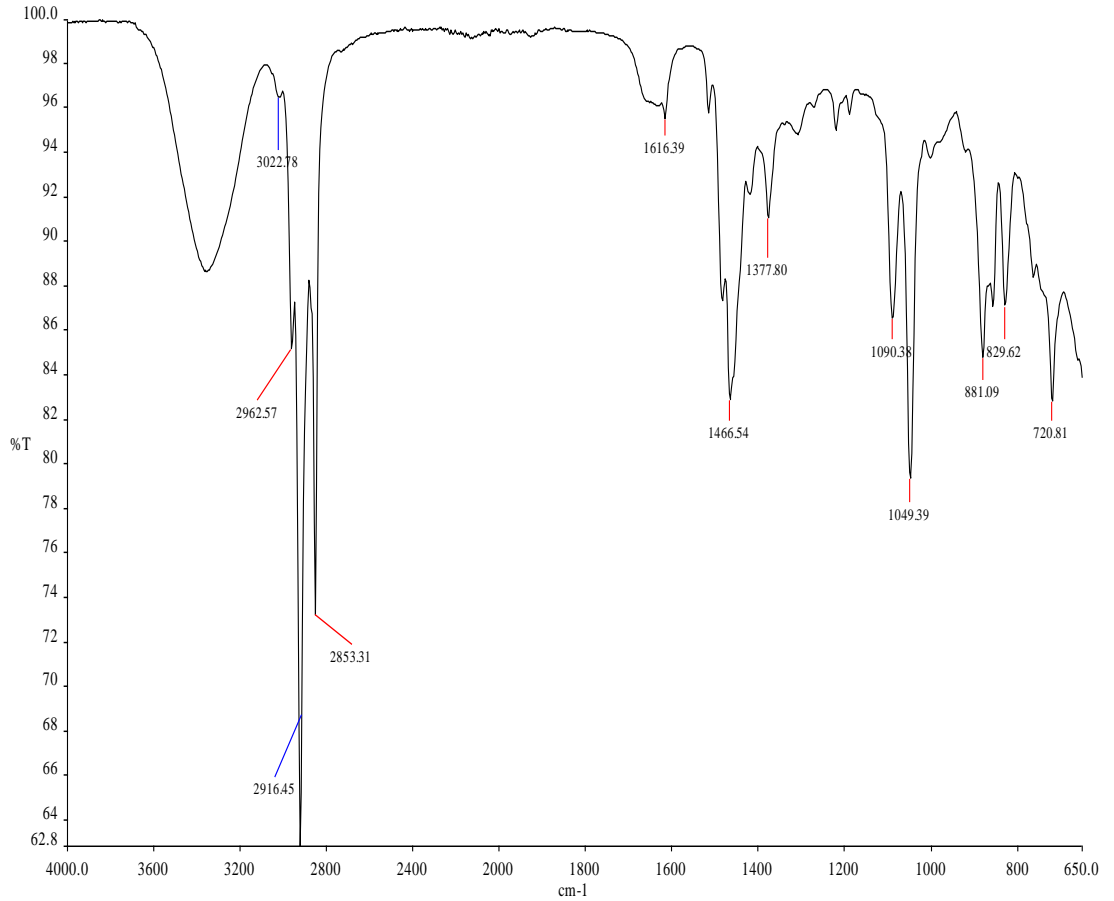
Titreşim Türü	Bölge	Pik özelliği
Yüzey hidroksil grupları	3750-3000 cm <sup>-1</sup>	Geniş band
Serbest ya da izole edilmiş hidroksil	3720 ± 20 cm <sup>-1</sup>	Band
Hidrojen bağı yapmış olan hidroksil grupları	3660 ± 90 cm <sup>-1</sup>	Band
Adsorbe edilmiş suyun hidroksil grubu	3520 ± 200 cm <sup>-1</sup>	Band
Si-H	2050-2550 cm <sup>-1</sup> ve 1010-700 cm <sup>-1</sup>	Band
Si-O titreşimleri	1250-800 cm <sup>-1</sup>	Pik
Hidroksil eğilme frekansı ve fiziksel olarak adsorplanmış su	1650 cm <sup>-1</sup>	Pik
Al-O-Al	900-850 cm <sup>-1</sup>	Band
Serbest silikat grupları	795 cm <sup>-1</sup>	Pik
Si-O-Al titreşimleri	790-750cm <sup>-1</sup>	Band
Al-O titreşimleri	630 cm <sup>-1</sup>	Pik
Si-O titreşimleri	1400 ve 525 cm <sup>-1</sup>	Pik
Si-O-Al iskelet titreşimleri	540-420 cm <sup>-1</sup>	Band
Mg <sub>3</sub> OH grubunun OH gerilme titreşimi	3718-3680 cm <sup>-1</sup>	Band
Si-OH grubunun OH gerilme titreşimi	3719cm <sup>-1</sup>	Pik
Zeolitik suyu temsil eden ve oktahedral tabakadaki magnezyuma koordine olmuş bağlı su	3520-1400 cm <sup>-1</sup>	Pik
Bağlı suyun varlığı	1625 ve 530 cm <sup>-1</sup>	Bandlar
Tetrahedral tabakadaki Si-O-Si gruplarının içindek Si-O gerilimi	1020cm <sup>-1</sup>	Keskin band



**Şekil 4.13 :** Deneyde kullanılan sepiyolit numunesinin infrared spektrumu.

Sepiyolitin IR-spektrumunda 1209, 1001 ve 973  $\text{cm}^{-1}$  dalga numaralarında Si-O koordinasyon bandları görülmektedir. Bu bandlar muhtemel kuvvetli Si-O titreşimine bağlı olarak oluşmaktadır (Cornejo ve Hermosin,1988). Bunların yanında 1464  $\text{cm}^{-1}$  deki pik ise Frost ve Eren yaptığı çalışma sonucunda sepiyolitin mineralojik yapısında bulunan dolomitten ((Mg-Ca)(CO<sub>3</sub>)) kaynaklanan karbonat piki olduğunu açığa çıkarmıştır. (Frost ve diğ., 2001; Eren ve diğ., 2009).

Şekil 4.14'te saf 16 karbon zincir uzunluklu HDEBAC surfaktanın IR-spektrumu verilmiştir. Bu spektrumdaki 3022  $\text{cm}^{-1}$  C-H gerilmesi benzene ait karakteristik aromatik pikleri, 2962-2853  $\text{cm}^{-1}$  pikler de alifatik C-H gerilmelerini, 1377 ve 1418  $\text{cm}^{-1}$  pikler alifatik CH<sub>2</sub> lerin titreşim bükülmelerini ve son olarak 1616, 1466 görülen keskin pikler C=C benzene ait halka gerilme piklerini göstermektedir.

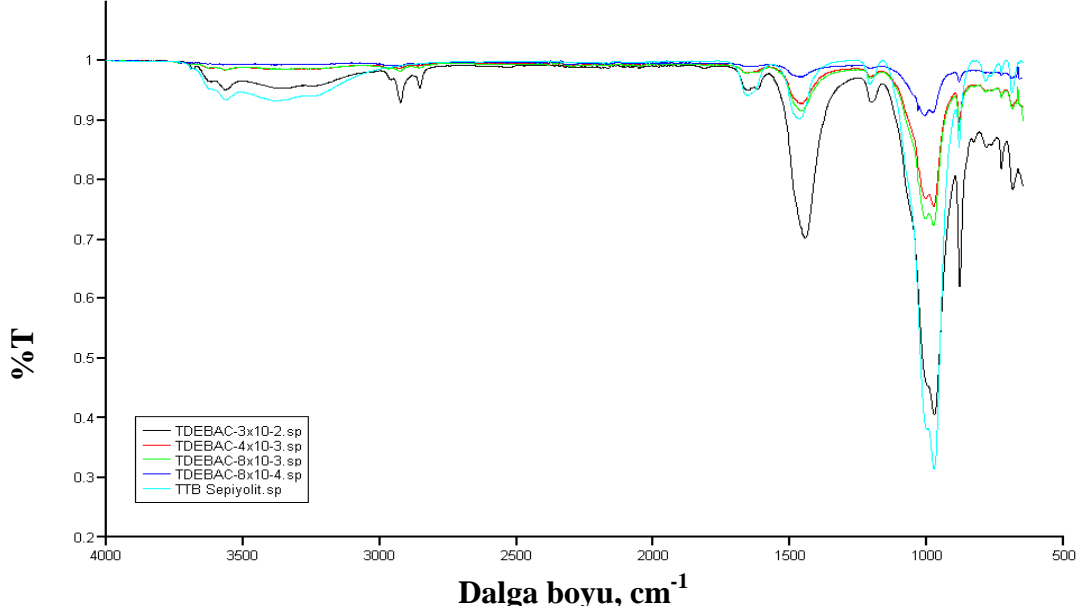


**Şekil 4.14 :** HDEBAC surfaktanın IR-spektrumu.

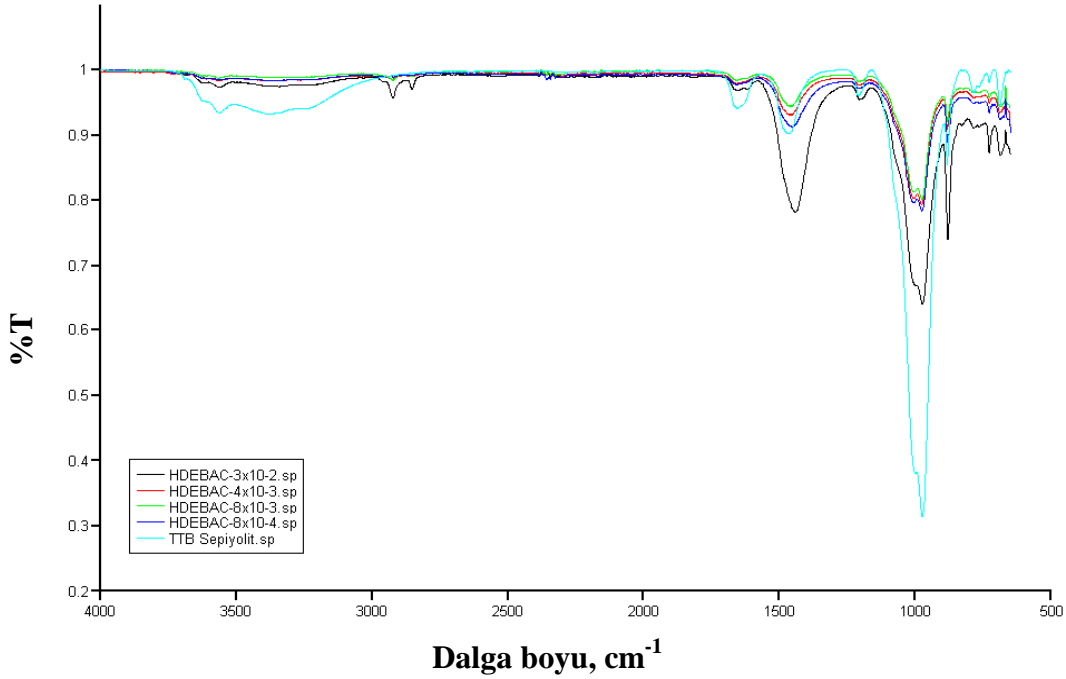
Her üç sistemin (TDEBAC-sepiyolit, HDEBAC-sepiyolit ve ODEBAC-sepiyolit) çeşitli başlangıç konsantrasyonlarında hazırlanmış çözeltilerden elde edilen kuru örneklere ait infrared spektrumları sırasıyla Şekil 4.15 (a), (b) ve (c)' de toplu olarak gösterilmiştir.



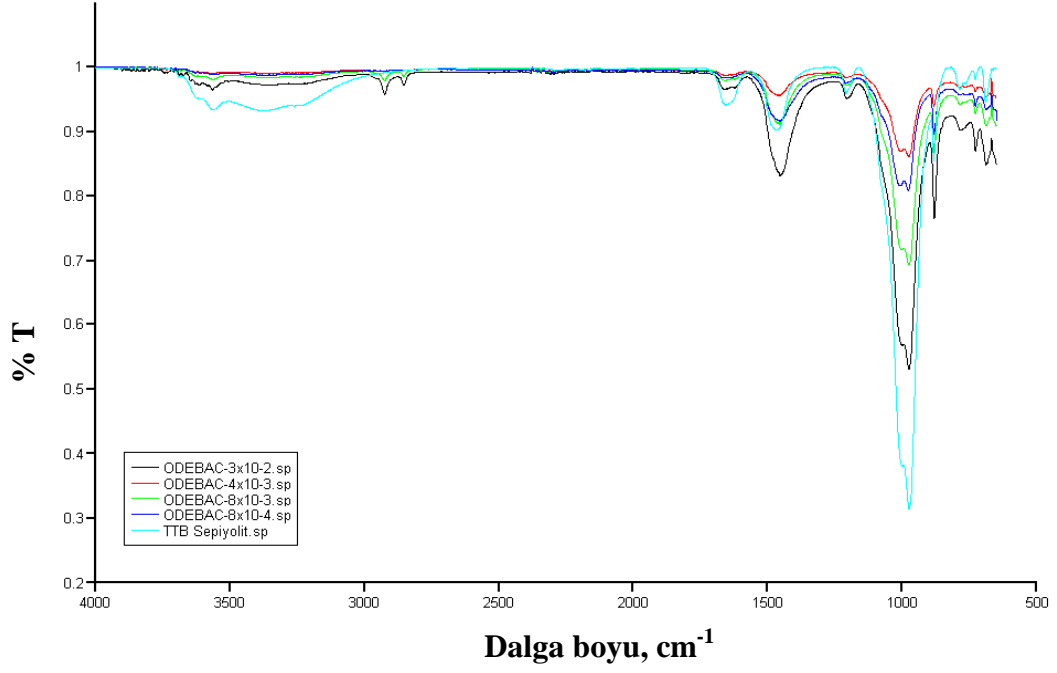
Spektrumlar incelendiğinde düşük konsantrasyonlarda kilin IR-spektrumunda kayda değer bir değişiklik görülmezken  $3 \times 10^{-2}$  mol/lt başlangıç konsantrasyonuyla yapılan adsorpsiyondan elde edilen kompozitlerin IR-spektrumunda surfaktan moleküllerine ait olan pikler  $2950-2850 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1450$  ve  $1616 \text{ cm}^{-1}$ 'de belirgin bir şekilde gözlenmektedir. Bu da bize surfaktanların kile adsorlandığını göstermektedir.



(a)



(b)



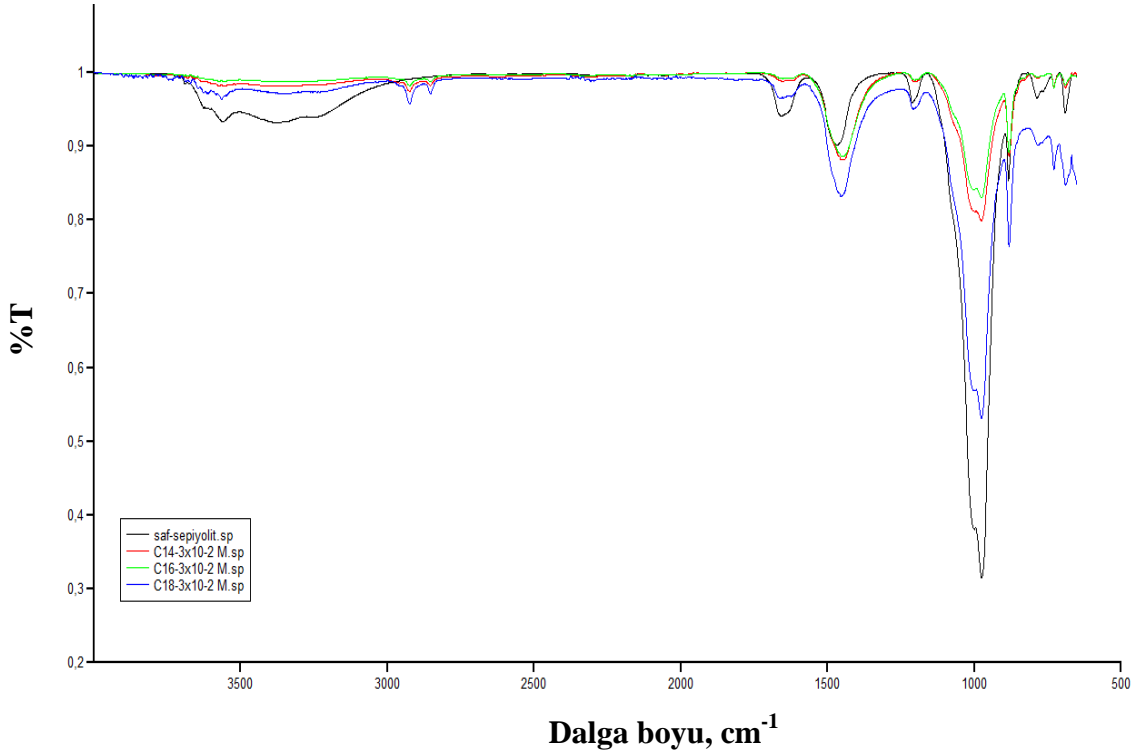
(c)

**Şekil 4.15 :** Sepiyolit ve farklı konsantrasyondaki sepiyolit-surfaktan sistemlerinin infrared spektrumları.

Şekil 4.15 için bir genelleme yapılacak olursa her üç surfaktan için de, artan konsantrasyon değerlerine göre piklerin yoğunluğu artmaktadır. Bunun sonucu olarak piklerdeki belirginleşme giderek daha net hale gelmektedir. Üç grafiği üst üste koyup incelediğimizde 18 karbon zincir uzunluklu surfaktanın (ODEBAC) daha iyi adsorblandığı anlaşılabilir. Bu savı deteklemek amacı ile piklerin en belirgin ve yoğunluklarının en fazla olduğu, en yüksek konsantrasyon değeri olan  $3 \times 10^{-2}$  mol/lit konsantrasyonda her üç surfaktanın birarada verilmiş olan grafiği çizdirilmiştir (Şekil 4.16). Buna göre en iyi adsorplanan surfaktan 18 karbon zincir uzunluklu ODEBAC surfaktanı olmaktadır.

Ayrıca sepiyolitteki bağlı ve zeolitik su piklerinin deforme olması ve genişlemesi surfaktanın bu su molekülleriyle yer değiştirerek ya da iyon dipol etkileşimiyle yapıya girdiğini ispatlamaktadır.

Bunun yanında her üç surfaktan ile modifiye olmuş sepiyolitinin IR-spektrumu, sepiyolitinin  $Mg_3OH$  gerilme titreşimine bağlı olarak gözlenen  $3680 \text{ cm}^{-1}$  bandının herhangi bir değişime uğramadan kaldığını göstermiştir (Şekil 4.16).



**Şekil 4.16 :**  $3 \times 10^{-2}$  M konsantrasyondaki sepiyolit-surfaktan sisteminin FT-IR spektrumu.

Bunun gibi  $3000-3600 \text{ cm}^{-1}$ ' deki pikin şiddetinin artması ve genişlemesini literatürden edilen bilgilere göre açıklarsak surfaktanın kil üzerine ve kanallara adsorbe olması sırasında gerek surfaktanın yapıya girerken sıkışan ya da surfaktanın yığınlar oluştururken (cluster ya da agregat) arada sıkışan hapsolan su moleküllerinden kaynaklanmaktadır (Hermosin, ve diğ., 1993). Yine  $1209-973 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde Si-O ve Si-O-Si koordinasyon bandlarında bir yayılma tespit edilmiştir. Bu yayılma ve az da olsa kayma en çok ODEBAC surfaktanında gözlenmektedir.

Ayrıca saf sepiyolitteki  $883 \text{ cm}^{-1}$ ' deki pikin de azalan karbon zincir uzunluğuna göre artan bir yoğunluk değeri aldığını gözlemlemekteyiz. Bu da bu pikte adsorbsiyonun olduğunu göstermektedir. En iyi ve en çok adsorbsiyonun ise ODEBAC surfaktanına ait olduğu gözlenmektedir. Bu bulgulara ilaveten  $786$  ve  $690 \text{ cm}^{-1}$  piklerinde ise  $\text{Mg}_3(\text{OH})$  varlığından dolayı herhangi bir değişikliğe rastlanmamaktadır.

Saf sepiyolite ait olan  $1654$  ve  $1464$  piklerine bakacak olur isek;  $1654 \text{ cm}^{-1}$  deki bağlı su piki genişleyerek  $1619 \text{ cm}^{-1}$ ' e ( $35 \text{ cm}^{-1}$  dalgaboyu) kayarken; karbonat empüritelerine ait olan  $1464 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pik  $1443 \text{ cm}^{-1}$ 'e ( $21 \text{ cm}^{-1}$  dalgaboyu) kaymıştır.

Bu düşük enerjiye kayma ve sonucunda oluşan deformasyon, surfaktan bileşiminin kanal içerisinde ve kırıklı yanal yüzeylerde adsorblandığını ispatlamaktadır (Sabah, Çelik,2002).

Frost ve arkadaşlarının 2001 yılında Türkiye sepiyolitleri üzerine yaptığı bir FT-IR çalışmasında 1440-1447  $\text{cm}^{-1}$  pikine karbonat piki demiştir. (Frost, ve diğ., 2001). Bir başka çalışmada ise Gök ve arkadaşları 1456  $\text{cm}^{-1}$  pikinin karbonat piki olduğunu deklare etmiştir. (Gök, 2008).

Son olarak ise; surfaktanın gerek kanal içi gerekse de kırıklı yüzeylerdeki bağıl su ile yer değiştirmesi veya ortamdaki ötelenmesi sonucunda gerçekten de beklendiği gibi 1654  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikin azalmasından anlaşılmaktadır. Açığa çıkan bağıl sular kanal içindeki zeolitik su molekülleri ile etkileşime girerek veya molekül sıkıştırması ile içerde toplandığı veya ötelendiği için bir azalma söz konusudur.

Şekil 4.16 incelendiğinde, zeolitik su artışı ve bağıl su azalmasında bir paralelliğin olmadığı gözükmektedir. 1464  $\text{cm}^{-1}$  pikindeki artış, en fazla adsorblanmanın en uzun zincir uzunluklu ODEBAC surfaktanına; en az ise en kısa zincir uzunluklu TDEBAC surfaktanına ait olduğunu doğrulamaktadır.

Ancak 1464  $\text{cm}^{-1}$  pikindeki surfaktan uyumu yerine 1654  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bağıl su piklerindeki azalmanın en çok ODEBAC surfaktanı yerine TDEBAC ve HDEBAC surfaktanında olmasının temel nedeni ise kile en çok adsorblanan ODEBAC surfaktanının artık iyice belirginleşen 1616  $\text{cm}^{-1}$ 'deki aromatik gruba ait karakteristik pikin kendini belli etmesi olmuştur.

IR-spektrumlarının tümünü inceledikten sonra söylenecek son ve en önemli nokta surfaktanların adsorplandığı kil numunesinin spektrumlarının hiç birisinde kimyasal bir bağlanmadan dolayı ortaya çıkması muhtemel yeni beklenmeyen bir pik gözlenmemiştir. Bundan dolayı yine, surfaktanların sepiyolite adsorpsiyonu prosesinin fiziksel bir süreç olduğu ortaya çıkmaktadır.

Genelleştirecek olursak alifatik piklerin şiddetli görünmesi ve belirginleşmenin oluşması adsorblanmanın olduğunu göstermektedir. Bununda en iyi ve net olarak ODEBAC surfaktanında gerçekleştiği söylenebilir.

## 4.5 Teorik Çalışmaların Analizi Ve Yorumlanması

Bu çalışmada kuvaterner amin tuzunun sepiyolit kiline adsorpsiyon mekanizmaları deneysel incelemenin yanısıra teorik olarak da incelenmiştir. Deneysel olarak elde edilmiş adsorpsiyon izotermi kuvaterner amin tuzunun sepiyolit kiline adsorbe olduğunu göstermektedir (bakınız bölüm 3). Fakat bu deneysel çalışmalar, atomik seviyede adsorpsiyon konumları hakkında bilgi vermemektedir. Bu yüzden, elde ettiğimiz deneysel sonuçları, teorik sonuçlarla birleştirerek hem makro hemde mikro seviyede adsorpsiyonu incelemiş olmaktadır.

Teorik metotlar bölümünde (bakınız bölüm 3) belirtildiği gibi adsorpsiyon konumları TURBOMOLE V6.1 (Ahlich, ve diğ., 1989) kuantum kimya program paketi yardımıyla incelenmiştir. Öncelikle incelenen tüm sistemler, TZVP/PBE teorik seviyesinde yapısal optimizasyona tabi tutulmuş ve bazı sistemler için titreşim frekans hesaplamaları yapılarak bu yapıların kararlılığı irdelenmiştir. Sonrasında elde edilen yapılar, MP2-TZVP ve SCS-MP2-TZVP teorik seviyelerinde bağlanma enerjisi hesaplamalarında kullanılmıştır.

Kuvaterner amin tuzu surfaktanı, 1-(klorometil)-4-etilbenzen (p-etilbenzenklorür) ve dimetil(tetradecil)amin (N,N-dimetiltetradekan-1-amin) birleşmesiyle elde edilir. Bu grupların açık halleri Şekil 4.17 (b) de gösterilmiştir.

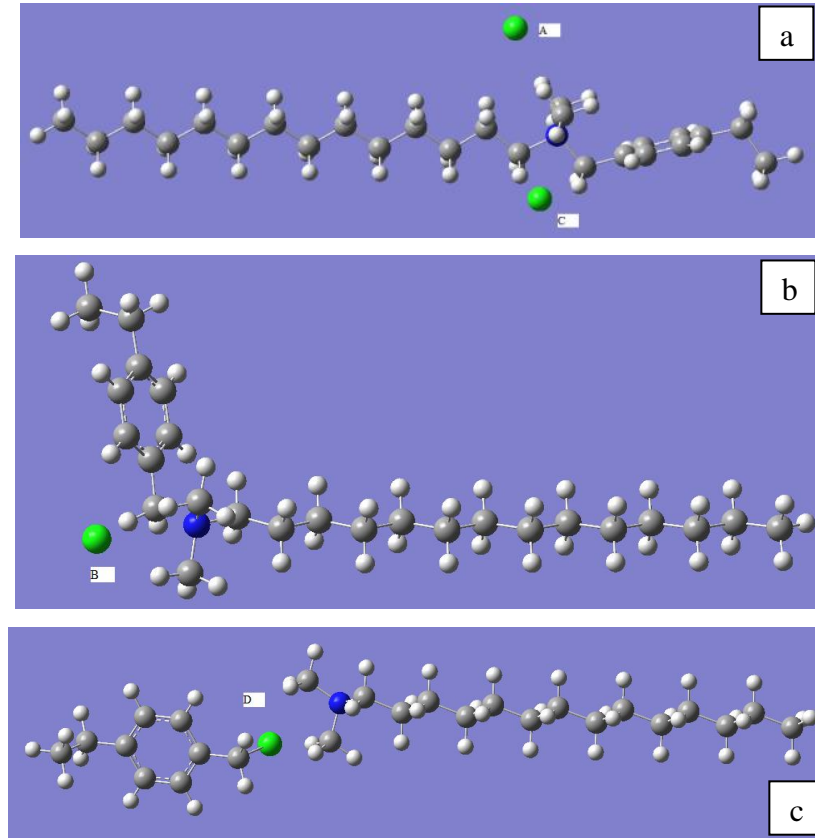
İlk olarak bu surfaktan klor atomunu da içererek sonrasında da kuvaterner amin tuzu katyonu halinde TZVP/PBE seviyesinde yapısal olarak optimize edilmiştir. Bu optimizasyon hem gaz fazında hemde sulu ortamda yapılmıştır. Sulu ortam hesaplamaları TURBOMOLE programının COSMO modülü kullanılarak yapılmıştır ve su ortam örtük (implicit) olarak tanımlanmıştır. Kuvaterner amin tuzunun (surfaktan) sepiyolite adsorbe olabileceği konumlar olarak sadece bazal (silanol grubundan oluşan tetrahedral tabaka) ve yanal yüzeyler (sepiyolitın en dış ve kırıklı olan bölümleri) incelenmiştir. Bunların yanında surfaktanın sepiyolitın yapısındaki mevcut kanallara girip giremeyeceği de araştırılmıştır.

### 4.5.1 Surfaktanın modellenmesi

Surfaktanın sepiyolit kiline adsorpsiyon mekanizması sulu ortamda gerçekleşmektedir.

Sulu çözelti ortamına surfaktan ilavesi yapıldıktan sonra surfaktana ait iyonik bağ yapmış olan klor, brom gibi atomlar hemen suda çözünmektedir. Bundan dolayı tetradesil dimetiletil benzil amonyum klorür (TDEBAC), hekzadesil dimetiletil benzil amonyum klorür (HDEBAC) ve oktadesil dimetiletil benzil amonyum klorür (ODEBAC) surfaktanları su ve gaz ortamlarında modellenmiştir.

İlk olarak, Şekil 4.17’ de gösterildiği gibi klor atomunun 4 farklı pozisyona yerleştirildiği surfaktan yapısı incelenmiştir. Klor atomunun pozisyonları A, B, C ve D ile Şekil 4.17’de gösterilmiştir. A ve C yapıları birbirlerine benzemekte olup surfaktan lineer bir Şekil almıştır. B yapısında ise, surfaktanın kuyruğu (alifatik karbon zinciri) azot atomundan itibaren bükülme göstermiştir. Diğer üç yapıdan farklı olarak D yapısında p-etilbenzenklorür ve N,N-dimetiltetradekan-1-amin molekülleri birbirleriyle sadece klor ve hidrojen atomları arasında oluşan hidrojen bağları ile dengelenmiştir. Bu surfaktanlar artan kuyruk uzunluğuna göre 72 ila 87 arasında atom içermektedir. Bu hesaplamaların yanı sıra klor atomunu sulu çözeltide bırakmış surfaktan katyonunda yapısal optimizasyona tabi tutulmuştur. Burada elde edilen surfaktan yapısı adsorpsiyon hesaplamalarında kullanılmıştır.



**Şekil 4.17** : TDEBAC surfaktanında klor atomlarının alabileceği konumlar (a) A ve C, (b) B ve (c) D yapısı olarak gösterilmiştir.

Burada, yeşil atomlar kloru, mavi atom azotu ve beyaz atomlarda hidrojeni temsil etmektedir. Ayrıca (c) de sağda p-etilbenzenklorür ve solda N,N-dimetiltetradekan-1-amin yapıları görülmektedir. Bununla birlikte klor atomu ile azot ve azota en yakın hidrojenler arasındaki mesafeler ve klor atomu ile bu hidrojenler arasındaki açılar Çizelge 4.13'te gösterilmiştir.

Klor atomların A, B, C ve D pozisyonlarında olduğu TDEBAC surfaktanındaki azot ve klora en yakın olduğu kuyruk kısmındaki iki hidrojenle (H1 ve H2) olan mesafeleri (Å) ve H1-klor-H2 arasındaki açılar.

Çizelge 4.13'te bağ uzunlukları klor atomuyla azot ve klor atomuna en yakın olan kuyruk kısmındaki iki hidrojen atomu arasındadır. Açılar ise H1-Cl-H2 atomları arasında hesaplanmıştır.

**Çizelge 4.13 :** TDEBAC surfaktanının bağ uzunluk ve açıları

Yapı	Bağlar	Bağ uzunluğu, Å	Açı
<b>A</b>	Cl - N	4.18	50.83 °
	Cl - H1	2.66	
	Cl - H2	2.64	
<b>B</b>	Cl - N	3.63	57.77 °
	Cl - H1	2.38	
	Cl - H2	2.48	
<b>C</b>	Cl - N	3.62	51.97 °
	Cl - H1	2.46	
	Cl - H2	2.39	
<b>D</b>	Cl - N	4.77	43.76 °
	Cl - H1	3.46	
	Cl - H2	3.50	

Çizelge 4.13'te görüldüğü üzere B ve C surfaktan yapılarında klor atomu hidrojenlere en yakın mesafede bulunmaktadır ve bunlar 2.39 ve 2.48 Å civarındadır. A ve D yapılarında bu uzunluklar yaklaşık olarak 0.2 ve 1.0 Å sırası ile B ve C' dekilere göre daha büyüktür. Şekil 4.17'de klor atom pozisyonları A, B, C ve D ile gösterilen TDEBAC surfaktanının yapısı TZVP/PBE teorik seviyesinde sulu ortamda optimize edilmiştir. Bu hesaplamalarda, B yapısı en düşük enerjili olarak hesaplanmıştır. A, C ve D yapıları ise B' den sırasıyla 8.55, 0.14 ve 74.44 kJ/mol daha yüksek bir enerjiye sahip oldukları bulunmuştur.

Görüldüğü gibi, B ve C yapıları eş enerjili (isoenergetic) yapılardır. Klor atomu ile hidrojenler arasındaki mesafeler bu enerji farklarını rahatlıkla açıklayabilmektedir. B ve C yapılarında iki kısa mesafeli hidrojen bağı varken, A' da bu bağların mesafeleri küçük miktarda artmış, D'de ise oldukça büyük hale gelerek artık hidrojen bağından söz edilemez duruma gelinmiştir.

Bu hesaplamaların yanısıra klor atomunun olmadığı sistemlerde de gaz ve su ortamlarında TZVP/PBE seviyesinde TDEBAC surfaktanı yapısal olarak optimize edilmiştir. Sulu ortamdaki surfaktanların toplam enerjileri gaz ortamına göre daha düşük elde edilmiştir. Örneğin, gaz ortamındaki klorsuz TDEBAC surfaktanı, su ortamına göre 197.63 kJ/mol daha yüksek bir enerjiye sahiptir.

Benzer şekilde HDEBAC ve ODEBAC surfaktan konfigürasyonlarında ise gaz ortamı sırasıyla 198.34 ve 199.28 kJ/mol daha yüksek enerjiye sahip olmaktadır. Doğal olarak, artan kuyruk uzunluğuna bağlı olarak sistemin toplam enerjisi de düşmektedir.

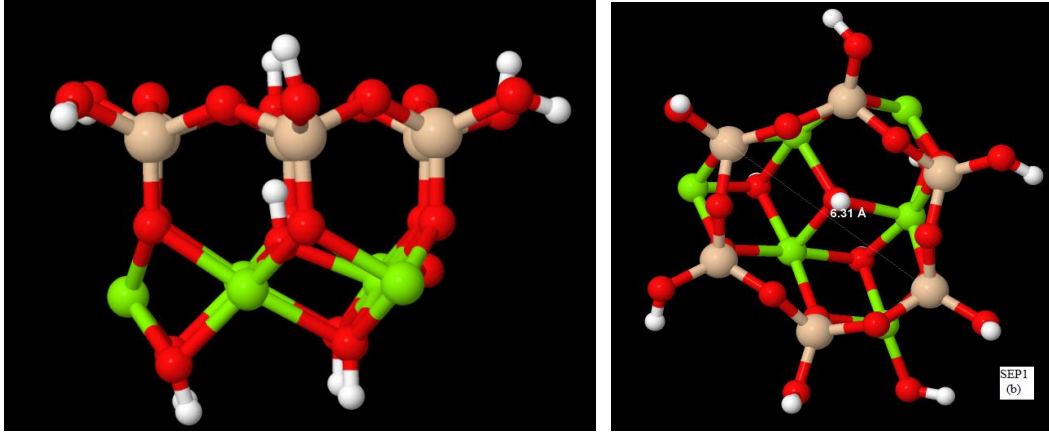
#### **4.5.2 Sepiyolit ve sepiyolit-surfaktan sistemlerin modellenmesi**

Sepiyolitın modellenmesinde Post ve arkadaşlarının yaptığı sinkrotron toz (powder) X-ışını saçılımı ile tayin edilen kristal yapısı kullanılmıştır (Post ve diğ., 2007). Bu kristal yapısından Şekil 4.18 ve 19'da gösterilen iki küme yapısı alınarak bunlar adsorpsiyon hesaplamalarında kullanılmıştır. Birinci yapı (SEP1) bir magnezyum tabakası (Mg atomları oksijenlerle oktahedral konfigürasyondadır) ve ona bağlı oksijen atomlarından oluşmuş iki tabaka ile oksijen tabakasına bağlanmış bir silisyum tabakasından (Si atomları oksijenlerle tetrahedral konfigürasyondadır) oluşmaktadır.

İkinci yapı ise (SEP2) birinciye ilaveten bir tane daha silisyum tabakası içermektedir. Bu iki sepiyolit kümesinde toplam yük dengesini sağlamak için ilgili atomlar hidrojenlerle doyurulmuştur.

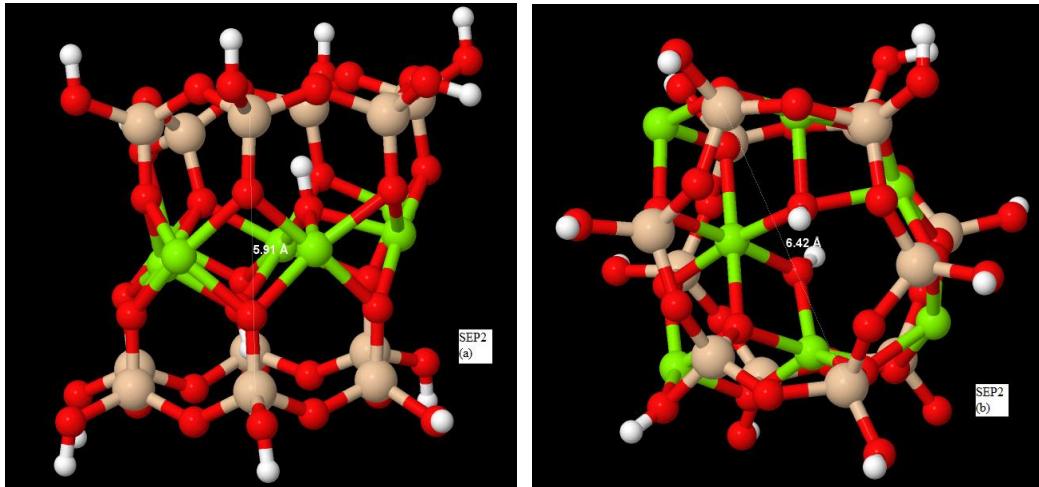
Şekil 4.18 ve 19'daki sepiyolit kümelerinde açık kavuniçi atomlar silisyumu, kırmızılar oksijenleri, yeşiller magnezyumları ve beyazlarda hidrojenleri temsil etmektedirler. Yapıların orta kısmındaki oksijene bağlı hidrojen ise sepiyolitın yapısal formunda olan hidroksil yapıyı (OH) temsil etmektedir.





**Şekil 4.18 :** Adsorpsiyon hesaplamalarında kullanılan SEP1 sepiyolit kümesinin sulu ortamda TZVP/PBE seviyesinde optimize edilmiş hali a) yandan görünümü ve b) üstten görünümü.

48 atom içeren sulu ortamdaki SEP1 yapısının üstten görünümünde de görüldüğü üzere (Şekil 4.18) silisyum atomlarından oluşan halkadaki silisyumlar arasındaki en büyük mesafe 6.31 Å dır ve bu değer gaz ortamındaki değerle hemen hemen aynıdır. SEP1 yapısı TZVP/PBE seviyesinde sulu ve gaz ortamlarında optimize edildiğinde sulu ortamdaki enerji değeri gaza göre 556.97 kJ/mol daha düşük bulunmuştur.



**Şekil 4.19 :** Adsorpsiyon hesaplamalarında kullanılan SEP2 sepiyolit kümesinin sulu ortamda TZVP/PBE seviyesinde optimize edilmiş hali a) yandan görünümü ve b) üstten görünümü.

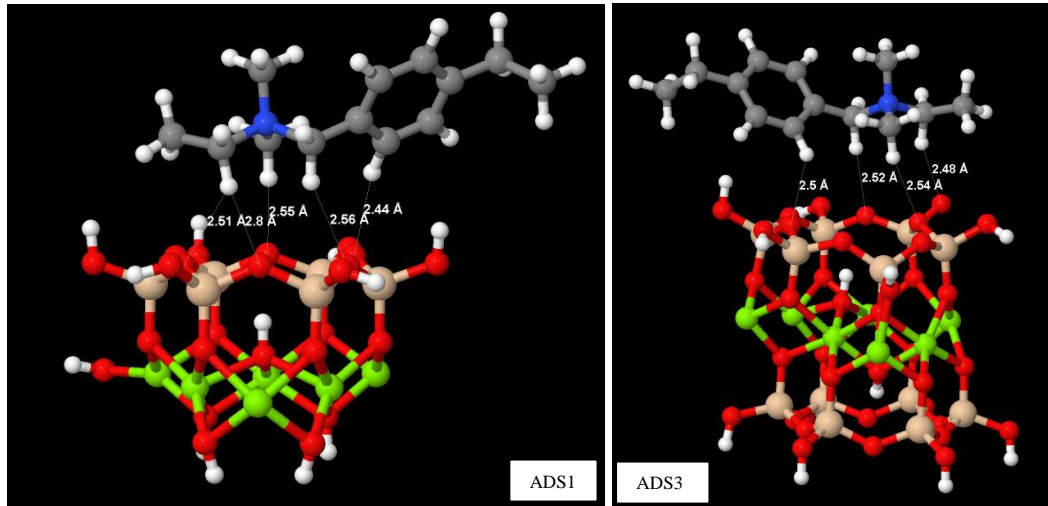
Şekil 4.19’da 71 atomdan oluşan SEP2 küme yapısı gösterilmiştir. SEP2’ de üst ve alt silisyum tabakaları arasındaki mesafe yaklaşık olarak 5.91 Å’ dır. SEP1’ e benzer şekilde su ve gaz ortamlarındaki SEP2 kümesinde çok belirgin bir fark yoktur ve silisyum atomları arasındaki en büyük mesafe 6.42 Å’ dır.

SEP2 modeli SEP1'e nazaran daha büyük olduğu için sulu ortamdan gelen elektrostatik katkının payı SEP1'den daha büyük olup sulu ortamdaki SEP2 gaz ortamına göre 626.60 kJ/mol daha düşük bir enerjiye sahiptir.

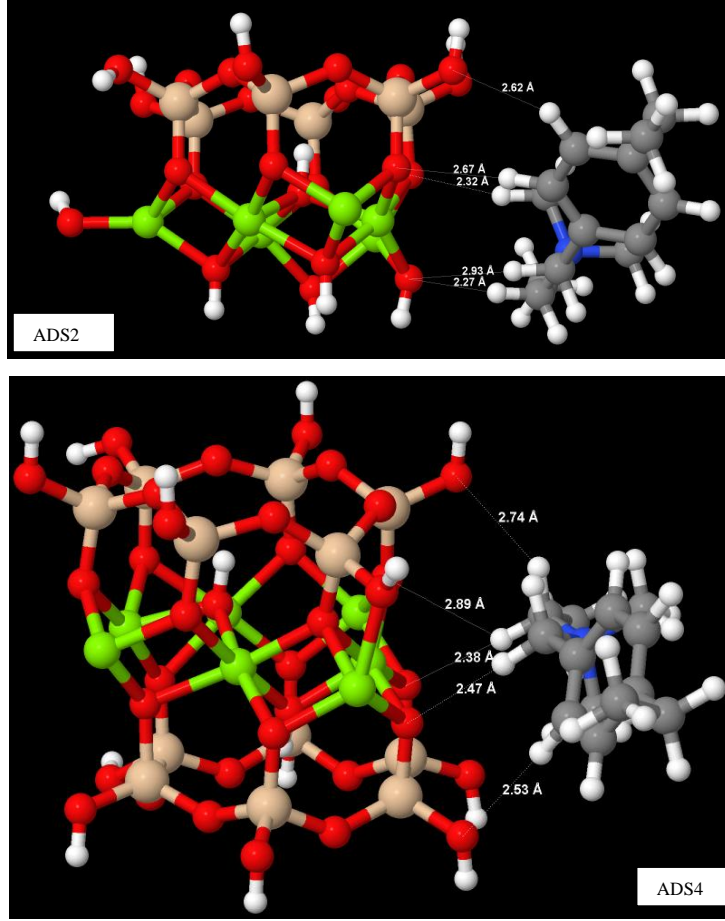
Şekil 4.20 ve 21'de, adsorpsiyonu incelemek için, surfaktanlarla birlikte SEP1 ve SEP2 yapılarından oluşmuş sistemler gösterilmiştir. Bunlardan ADS1 ve ADS2' de SEP1 yapısındaki sepiyolite surfaktan sırasıyla bazal ve yanal yüzeylerden adsorbe olmuştur. Benzer şekilde, ADS3 ve ADS4' de de SEP2 yapısındaki sepiyolite surfaktan sırasıyla bazal ve yanal yüzeylerden adsorbe olmuştur. Bu yapıların hepsi TZVP/PBE teorik seviyesinde sulu ortamda yapısal optimizasyona tabi tutulmuşlardır.

Bu hesaplamalarda deneylerde kullanılan aksine surfaktan moleküllerin zincir uzunluğu hesaplamaları hızlandırmak amacıyla kısaltılmıştır. Böylece 14 karbon atomundan oluşması gereken kuyruk yapısı sadece 2 karbon içerecek hale getirilmiştir. Şekillerde aynı zamanda, surfaktan ile sepiyolit kümeleri arasındaki hidrojen-oksijen atomları arasındaki hidrojen bağ uzunlukları da gösterilmiştir. Tüm Şekillerde bu uzunluklar genellikle 2.27 – 2.93 Å arasında değişmektedir ve adsorpsiyon bu bağlar nedeniyle olmaktadır.

Bu aralıkta bağ uzunluğuna sahip ADS1, ADS2 ve ADS4 sistemlerinde beş ve ADS3 sisteminde ise dört tane hidrojen bağı vardır.



**Şekil 4.20** : TZVP/PBE seviyesinde yapısal optimizasyon ile elde edilmiş sepiyolit bazal yüzeyine adsorbe olmuş surfaktan. ADS1 ve ADS3 sistemleri sırasıyla 84 ve 107 atom içermektedir.



**Şekil 4.21 :** TZVP/PBE seviyesinde yapısal optimizasyon ile elde edilmiş sepiyolitın yanal yüzeyine adsorbe olmuş surfaktan. ADS2 ve ADS4 sistemleri sırasıyla 84 ve 107 atom içermektedir.

Şekil 4.20 ve 4.21’de gösterilen TZVP/PBE teorik seviyesinde optimize edilmiş yapılardaki bağlanma enerjileri MP2 ve SCS-MP2 seviyelerinde aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır:

$$E_{BE}^{ADS1} = E_{SEP+SURFAKTANT} - E_{SEP} - E_{SURFAKTANT}$$

Burada,  $E_{BE}$  bağlanma enerjisini,  $E_{SEP+SURFAKTANT}$  sepiyolit-surfaktan sisteminin toplam enerjisini,  $E_{SEP}$  sepiyolitın enerjisini ve  $E_{SURFAKTANT}$  ise surfaktanın enerjisini göstermektedir.

MP2 ve SCS-MP2 seviyelerinde elde edilen bağlanma enerjileri Çizelge 4.14’te listelenmiştir. Bu Çizelge dört tane sepiyolit-surfaktan adsorbsiyon sistemini TZVP/PBE seviyesinde elde edilen göreceli (rölatif) toplam enerjilerinden ve adsorbe olmuş optimize geometrik yapıları kullanarak MP2 ve SCS-MP2 seviyelerinde hesaplanan bağlanma enerjilerinden oluşmaktadır.

**Çizelge 4.14 :** İncelenen dört sepiyolit-surfaktan adsorpsiyon sisteminin TZVP/PBE seviyesinde elde edilen enerji değerleri(kJ/mol).

Yapı	Toplam enerji	Etkileşim enerjileri	
		MP2	SCS-MP2
ADS1	0	-151.17	-137.94
ADS2	23.65	-71.76	-35.92
ADS3	0	-144.32	-129.93
ADS4	27.02	-130.66	-117.36

Teorik metotlar bölümünde de (bakınız bölüm 3) belirtildiği gibi MP2 seviyesinde bağlanma enerjileri SCS-MP2' ya göre daha yüksek elde edilmesi beklenmektedir. Bu genel durum Çizelge 4.14'ten de görüleceği üzere, beklentilerimiz çerçevesinde olmuştur. ADS1 yapısında adsorpsiyon hem MP2 hem de SCS-MP2 seviyelerinde bazal yüzeyden olması yanal yüzeye (ADS2) göre daha olasıdır. MP2 seviyesinde bazal yüzeyden adsorpsiyon yanal yüzeye göre 79.41 kJ/mol daha düşükken bu değer SCS-MP2 seviyesinde 102.02 kJ/mol a çıkmaktadır. MP2 ve SCS-MP2 bağlanma enerjileri karşılaştırıldığında, ADS1 yapısında MP2 seviyesi SCS-MP2' ya göre 13.23 kJ/mol daha düşükken bu fark ADS2 yapısında 35.83 kJ/mol a çıkmaktadır.

Buna ilaveten ADS1 ve ADS2 yapılarının hidrojen bağ sayıları sırası ile yedi ve altı olmaktadır. ADS1 ve ADS2 sistemlerine benzer şekildeki büyük küme sistemleri olan ADS3 ve ADS4 yapılarında da surfaktan bazal yüzeyden adsorbe olma eğilimindedir. Fakat bazal ve yanal yüzeylere adsorpsiyon arasındaki bağlanma enerjisi ADS1 ve ADS2' ye göre daha azdır.

Şöyle ki, MP2 seviyesinde ADS3 ADS4' e göre 13.65 kJ/mol daha kararlıyken bu değer SCS-MP2 seviyesinde 12.57 kJ/mol olmaktadır. MP2 ve SCS-MP2 bağlanma enerjileri ADS3 ve ADS4 sistemleri için karşılaştırıldığında, SCS-MP2 MP2' ya göre sırasıyla 14.39 ve 13.31 kJ/mol daha yüksektir. İncelenen dört sistem için hesaplanan bağlanma enerjileri bu sistemlerin toplam enerjileri ile de uyum içerisindedir. Çizelge 4.14'te görüldüğü gibi ADS2 ADS1 e göre 23.65 kJ/mol ve ADS4 de ADS3' e göre 27.02 kJ/mol daha yüksek bir enerjiye sahiptir.

### 4.5.3 Tünel-surfaktan sistemlerinin modellenmesi ve yorumlanması

Sepiyolite surfaktan adsorpsiyonuyla ilgili araştırmalarda önemli bir hususta, surfaktanın sepiyolit kanal ve tünellerine girip giremediğinin incelenmesidir. Genellikle küçük ve düzlemsel bir yapıya sahip surfaktanlar hem kanallara hem de tünellere girebilmektedirler. Örneğın piridin surfaktanı rahatlıkla sepiyolit kanal ve tünellerine girebilmektedir (Hitzky, 2000). Buna karşın 2,6-dimetilpridin gibi daha büyük surfaktanlar girememektedir (Hitzky, 2000).

Surfaktanın sepiyolit bazal ve yanal yüzeylerine adsorpsiyonu incelemenin yanında, tünel ve kanallara girme eğilimleri de bu çalışmada incelenmiştir. Bu noktada tünel yapılarını daha gerçekçi bir şekilde modelleyebilmek amacıyla, sepiyolit yapısındaki tünellerden kafes yapısı şeklinde bir kesit alınmıştır. Bu kesitte, biri kafes yapısının bir tarafında diğeri de diğeri tarafında olmak üzere iki tane magnezyum atomu içermektedir. Bunlara da silisyum oksitten oluşan altıgenler bağlanmıştır. Ayrıca, sepiyolit kristal yapısında mevcut bulunan ve bağıl su ve zeolitik su diye isimlendirilen su molekülleri de bu tünel modellerinde kullanılmıştır. Bu sulardan bağıl su magnezyum atomlarına bağılı olanları ve zeolitik su ise tünellerde bağılı sularla hidrojen bağıı yapabilen sulardır. Zeolitik sular, bağılı sulara göre hareket etme kabiliyetleri daha yüksektir.

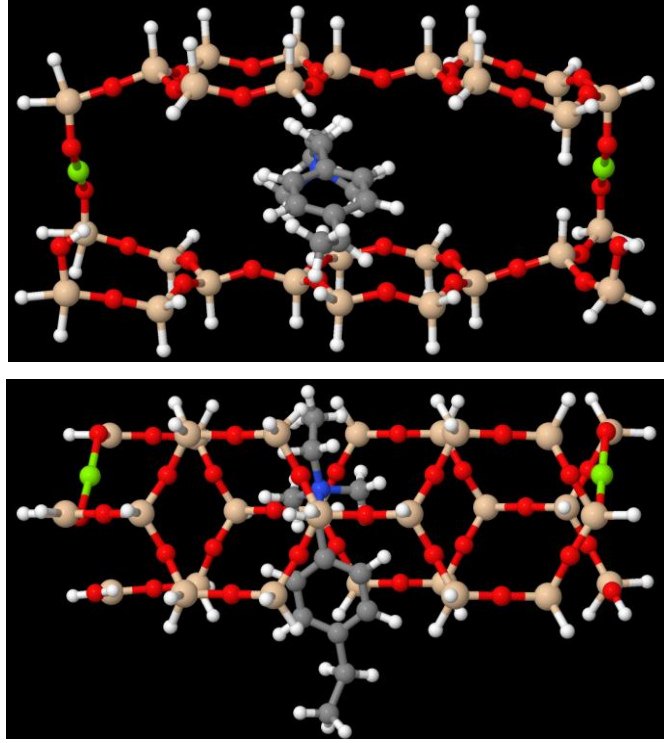
Anlaşılaçağı üzere, tünel modelleri bazal ve yanal yüzey modellerine göre çok daha fazla atom içermektedir.

Daha doğrusu, ADS1 veya ADS2 ve ADS3 veya ADS4 modellerinde sırasıyla 84 ve 107 atom kullanılmışken bu sayı zeolitik ve bağılı suların sayısına bağılı olarak tünel-surfaktan sistemlerinde 123 ile 159 arasında değışmektedir.

Diğeri sistemlerde olduğı gibi tünel-surfaktan sistemlerinde de tünel ve surfaktan yapıları ayrı ayrı optimize edilmiştir. Daha sonra da tünel yapısının içine surfaktan değışik konfigürasyonlarda yerleştirilmiştir.

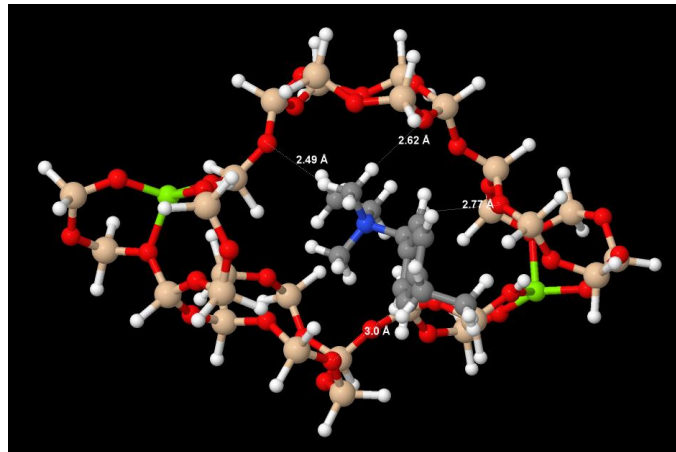
Tünel1 yapısında surfaktanın baş kısmı (benzen halkası içeren kısmı), tünel2 (Şekil 4.22 ve 4.23) ise surfaktanın kuyruk kısmı (alifatik karbon zinciri) tünelin içine yerleştirilmiştir. Bu iki modelde bağılı ve zeolitik sular kullanılmamıştır. Bu modellerle gözlemek istediğimiz durum; surfaktanın baş mı yoksa kuyruk kısmının mı tünellerin içerisinde kalma eğilimlerinin irdelenmesidir.

Diğer incelenen sistemlere benzer şekilde tüm bu tünel modelleri de TZVP/PBE seviyesinde hem gaz hem de sulu ortamda yapısal optimizasyona tabi tutulmuştur ve elde edilen geometriler kullanılarak MP2 ve SCS-MP2 bağlanma enerjileri hesaplanmıştır. Bu hesaplamalara ait tüm sonuçlar Çizelge 4.15’te gösterilmiştir.



**Şekil 4.22** : TZVP/PBE teorik seviyesindeki tünel2-surfaktan sisteminin yapısal optimizasyon için kullanılan modelin ilk hali, üstteki önden, alttaki üstten görünüm.

Şekil 4.22 incelendiğinde, kırmızı-O, yeşil-Mg, gri-C, mavi-N, beyaz H ve açık kavuniçi de Si atomlarını temsil etmektedir. Görüldüğü gibi sistem, optimize olduktan sonraki haline göre (Şekil 4.23) bükülme ve burkulmalardan çok uzaktadır.



**Şekil 4.23** : TZVP/PBE teorik seviyesinde optimize edilmiş tünel2-surfaktan sistemi.

Burada, kırmızı-O, yeşil-Mg, gri-C, mavi-N, beyaz H ve açık kavuniçi de Si atomlarını temsil etmektedir.

Şekil 4.22’de görüldüğü üzere başlangıçtaki deforme olmamış tünel yapısı, optimizasyon sonunda büyük bir deformasyona uğrayarak baş kısmı içeride olan surfaktan molekülünü tünelin içerisinde tutmaya çalışmıştır. Tünelin deformasyonu ile surfaktanın hidrojenleriyle tüneldeki oksijenler arasındaki hidrojen bağları ortaya çıkarak bu kuvvetler surfaktanı tünel içerisinde tutmaktadır. Şekil 4.23’te de gösterildiği gibi bu bağlardaki O-H mesafesi en düşük 2.49 Å dır ve 2.8 Å’ den küçük 5 tane bu hidrojen bağlarından mevcuttur. Aslında, bu seçilen model sepiyolitın yüzeyine en yakın tünele oldukça benzemektedir. Bu yüzden, bu modelde görülen surfaktanın tünel tarafında tutulma isteği, sepiyolitın en üst tabakasındaki tüneller içinde gerçek olabilir. Tünel2 yapısına benzer şekilde, tünel1 de de surfaktan hidrojen bağları vasıtasıyla tünel içerisinde tutulmaktadır. Bu bağlar surfaktanın kuyruğundaki hidrojenler ile kafes yapısındaki oksijenler arasındadır ve bunlardan iki tanesinde hidrojen bağı büyüklüğü 2.65 Å’ dır. Tünel1 deki bir önemli özellikte surfaktanın amin bölümünde kafes yapısının içerisine alınmak istenmesi ve buna bağlı olarak kafes yapısının surfaktanın hem kuyruğunu hemde baş kısmını içerisinde tutacak biçimde genişlemesidir.

Tünel1 ve 2 sistemlerine ilaveten, bu sistemlerdeki magnezyum atomlarına ikişer tane kristal su ilave edilerek de surfaktanın tünel içerisindeki davranışı incelenmiştir. Genel olarak surfaktan diğer iki sistemde olduğu gibi tünel içerisinde kalmak istemektedir. Diğer sistemlerden farklı olarak, magnezyumlar kristal sular nedeniyle çok fazla hareket edememektedirler ve bundan dolayı da elimizdeki kafes yapısında çok fazla deformasyon gözlenmemektedir. Bu sistemlerde surfaktanın azot atomuna bağlı metil (CH<sub>3</sub>) grupları ile kafes yapısındaki oksijenler arasında 2.5-2.87 Å uzunluğunda değişen hidrojen bağlarının varlığı sözkonusudur.

Bu çalışmada incelenen tünel sistemlerine ait toplam enerjiler rölatif olarak Çizelge 4.15’ te gösterilmiştir. Gaz ortamında optimize olmuş yapılar kullanılarak MP2 ve SCS-MP2 bağlanma enerjileri bulunmuştur.

**Çizelge 4.15 :** Tünel-surfaktan sistemlerinin gaz ve su ortamında TZVP/PBE seviyesinde elde edilmiş enerji (kJ/mol) değerleri.

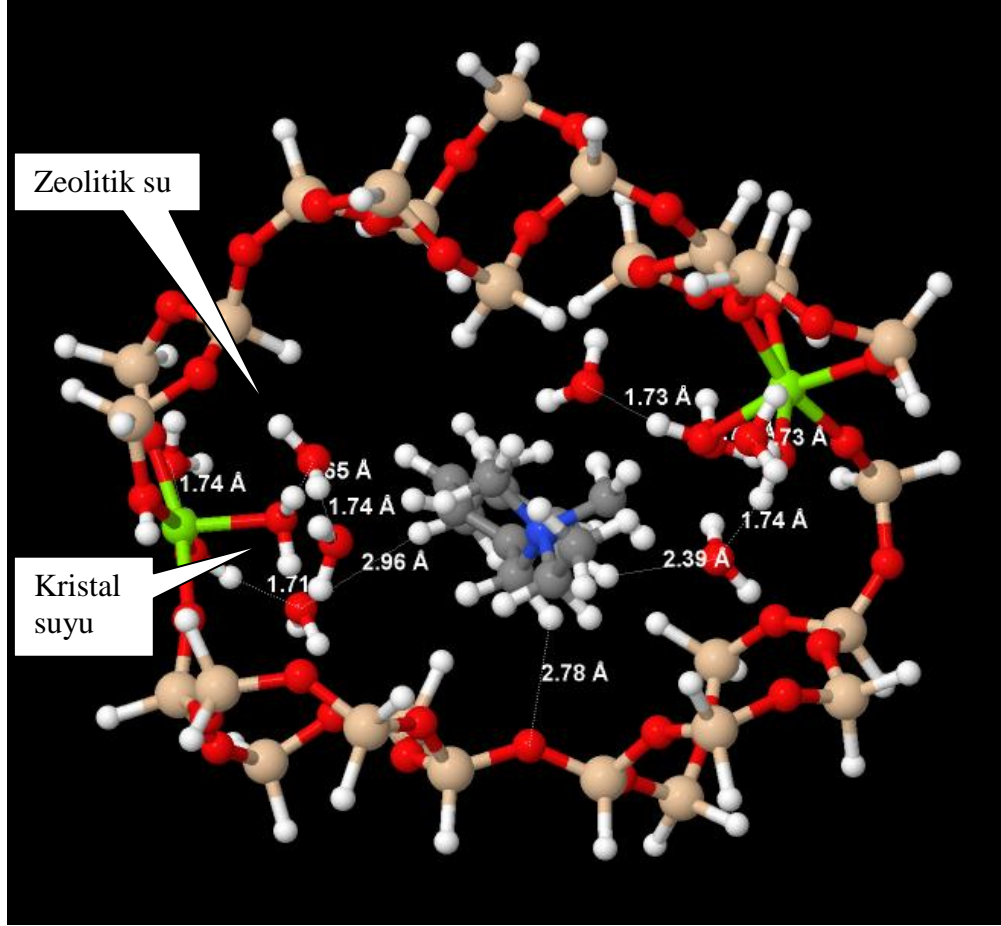
Yapı	Toplam enerji		Etkileşim enerjileri	
	Gaz ortamında	Su ortamında	MP2	SCS-MP2
			Su ortamında	
tunel1	334.18	0	-180.34	-156.89
tunel2	244.57	9.97	-194.51	-174.53

Gaz ortamındaki tünel2 yapısı tünel1' e göre 89.61 kJ/mol daha karardır. Beklenildiği gibi sulu ortamdaki enerjiler gaz ortamına göre oldukça düşük elde edilmiştir. Gaz ortamının aksine sulu ortamda tünel1 yapısı tünel2 ye göre yaklaşık 10 kJ/mol daha kararlı hale gelmiştir. Gaz ortamında optimize edilmiş yapılar, MP2-TZVP ve SCS-MP2-TZVP seviyelerinde bağlanma enerjileri hesaplamalarında da kullanılmışlardır. Hem MP2 hemde SCS-MP2 seviyesinde, tünel2 yapısındaki bağlanma enerjisi tünel1' e göre daha düşük bulunmuştur. Özellikle, tünel2, tünel1' den MP2 ve SCS-MP2 seviyelerinde sırasıyla 14.17 ve 17.64 kJ/mol daha yüksek bir bağlanma enerjisine sahiptir. Diğer sistemlerde olduğu gibi MP2 bağlanma enerjileri SCS-MP2' dan yaklaşık 20 kJ/mol daha yüksek elde edilmiştir.

Son olarak da sisteme zeolitik su molekülleri ilave edilerek surfaktanın tünel içerisindeki hareketleri incelenmiştir. Bu nedenle 1, 2 ve 8 zeolitik su molekülü sisteme ilave edilmiştir. Bir ve iki zeolitik su rastgele tünelin içinde konumlandırılırken, sekiz zeolitik su içeren sistemde zeolitik sular magnezyum başına düşen her kristal su hidrojenine bağ yapacak şekilde konumlandırılmış ve optimize edilmiştir. Tahmin edilebileceği gibi kristal ve zeolitik sular arasında uzaklıkları 1.70 Å civarında değişen güçlü hidrojen bağları oluşmuştur.

Ayrıca Şekil 4.24'de gösterildiği gibi, zeolitik suyun varlığında surfaktan tünelin ortasına doğru kaymış ve paralel konuma gelerek zeolitik sularla hidrojen bağı oluşturmuştur. Surfaktanın tünel içerisindeki kararlılığı tünele ait oksijenlerden ziyade zeolitik ve kristal sularındaki oksijenler aracılığıyla oluşan hidrojen bağları nedeniyle gerçekleştiğinden diğer tünellere göre, bu tünel sisteminde Şekil 4.24' den de rahatlıkla görüldüğü üzere daha az deformasyon oluşmuştur.





**Şekil 4.24 :** Kristal sulara ilaveten sekiz zeolitik su molekülü içeren Tünel-surfaktan sisteminin TZVP/PBE seviyesinde elde edilmiş yapısı.

#### 4.6 Teorik Ve Deneysel Spektrumlarının Karşılaştırılması

Deneysel olarak elde ettiğimiz kızılötesi frekans değerlerini, önceki bölümlerde incelediğimiz sepiyolit-surfaktan ve tünel yapılarını kullanarak elde ettiğimiz teorik kızılötesi frekans değerleriyle karşılaştırarak özellikle surfaktanların tünellerin içerisine girmesinin frekans değerlerini nasıl değiştirebileceği bu bölümde irdelenmiştir. Bu bağlamda, deneysel ve teorik olarak elde ettiğimiz titreşim frekansları, bunların hangi gruplara ait olduğu ve ne tür bir titreşim mekanizması olduğu karşılaştırılmalı olarak Çizelge 4.16’te gösterilmiştir. Bu Çizelgede sadece surfaktan, sadece sepiyolit ve sepiyolit-surfaktan sistemlerine ait tüm titreşim frekansları deneysel ve teorik olarak ayrı ayrı görünmektedir.

Böylece sepiyolite surfaktan ilave edildiğinde meydana gelebilecek tüm değişimleri kolaylıkla görebiliriz. Tüm titreşim hesaplamalarında TZVP/PBE seviyesinde elde edilmiş yapılar kullanılmış olup ölçeklendirme faktörü olarak 1 kullanılmıştır.

Deneysel frekanslar tek bir kolonda verilmiş ve sadece bu kolondaki 1464 ve 1654  $\text{cm}^{-1}$  pikleri sepiyolit-surfaktan içeren sistemde sırasıyla 1441 ve 1616  $\text{cm}^{-1}$  e kaymıştır. Bu piklerden 1464 (1441)  $\text{cm}^{-1}$  deki sepiyolit içerisindeki kalsiyum karbonattan ileri gelmektedir (Frost ve diğ., 2001, Gök, 2008, Eren, 2008). 1654 (1616)  $\text{cm}^{-1}$  piki ise sepiyolitteki magnezyum atomlarına bağlı kristal sularının asimetric gerilme ve bükülmesi nedeniyle ortaya çıkmaktadır. 1654 pikindeki 38  $\text{cm}^{-1}$  lik kayma bu kristal sularının surfaktanlarla etkileşmesi sonucu olabilir ve bu da surfaktanların tünellerin içerisine girebileceğini göstermektedir.

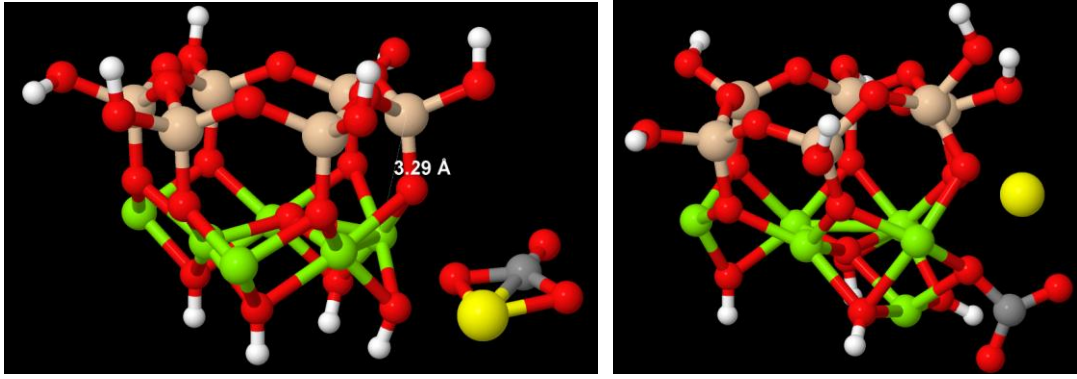
Halbuki, 1654 pikindeki bu kayma diğ er zeolitik ve kristal su piki olan 3686  $\text{cm}^{-1}$  de de olmalıydı. Deneysel spektrumda 3686  $\text{cm}^{-1}$  frekansının sadece yaklaşık 3  $\text{cm}^{-1}$  daha düşük frekanslara kaydığını ama buna karşın yoğunlukta (intensity) bir düşüş olduğu görülmektedir. 1654 pikinin 3686  $\text{cm}^{-1}$  dekiyle tamamen desteklenmemesi, surfaktanın sepiyolit tünellerine girmiş olabileceği görüşünü zayıflatmaktadır. Fakat 1654  $\text{cm}^{-1}$  deki dramatik değişim en azından surfaktanların tünellerden ziyade kanallara girebileceğinin bir göstergesi olabilir.

Çizelge 4.16 de görüldüğü gibi sadece surfaktana ait titreşim modları deneysel olarak elde edilenlerle oldukça uyum halindedirler. Bu titreşim frekansları surfaktanın sepiyolit yüzeyine adsorbe olduğunda alifatik CH ve CH<sub>3</sub> pikleri dışında hemen hemen aynı kalmışlardır. Bu piklerde sırasıyla 28 ve 55  $\text{cm}^{-1}$  sağa kaymıştır.

Sadece sepiyolite baktığımızda, deneysel ve teorik sonuçlar birbirlerinden az sayıdaki titreşim modlarında farklılık göstermektedir. Örneğin, deneysel olarak 1209  $\text{cm}^{-1}$  de görülen asimetric Si-O-Si pikleri teorik olarak 1050-1127  $\text{cm}^{-1}$  arasında, 1654  $\text{cm}^{-1}$  deki zeolitik ve kristal sularına ait pik 1562-1597  $\text{cm}^{-1}$  arasında, 3559  $\text{cm}^{-1}$  deki zeolitik ve kristal sularına ait pik 3482  $\text{cm}^{-1}$  de ve yine zeolitik ve kristal sularına ait 3686  $\text{cm}^{-1}$  deki pik de 3690-3735  $\text{cm}^{-1}$  arasında ortaya çıkmaktadır.

Yukarıda deneysel titreşim frekansları baz alınarak yapılan sepiyolit tünellerine surfaktanın girip giremeyeceği tartışmasını teorik sepiyolit ve sepiyolit-surfaktan piklerini karşılaştırarak da yapabiliriz. Şöyleki, surfaktan tünellere girmesi durumunda sepiyolite ait kristal ve zeolitik sulardan kaynaklanan 1562-1597, 3389 ve 3690-3735  $\text{cm}^{-1}$  frekanslarında bir değişim olmalıdır. Çizelge 4.16' e baktığımızda, gerçekten bu frekansların sepiyolit-surfaktan sisteminde sırasıyla 1563-1678, 3382-3416 ve 3738-3746  $\text{cm}^{-1}$  e kaydığı görülmektedir.

Çizelge 4.16’da görüldüğü üzere teorik olarak saf sepiyolite ait 1400-1500  $\text{cm}^{-1}$  civarında herhangi bir pik görülmemektedir. Deneysel olarak 1464  $\text{cm}^{-1}$  deki pikin, Frost ve Eren’in yaptıkları çalışmalarda, karbonat empirütelerinden kaynaklandığını görülmüştür. (Frost ve diğ., 2001, Eren, 2008). Bunu destekler nitelikte ayrıca, çalışmada kullanılan sepiyolitın kimyasal analizine bakıldığında da %8.78 oranında CaO içerdiği görülmüştür. Bu durumu incelemek için SEP1 yapısına kalsiyum karbonat  $\text{Ca}(\text{CO}_3)$  molekülü ilave edilmiştir. Şekil 4.25’te solda SEP1- $\text{CaCO}_3$  sistemi için kullanılan ilk geometriyi sağda ise PBE/TZVP seviyesinde elde edilmiş optimize geometri gösterilmiştir. Bu sistemde yeşil renkler magnezyum (Mg), kırmızılar oksijen (O), kavuniçi olanlar silisyum (Si), gri renkli olan karbon (C), sarı olan kalsiyum (Ca) ve beyazlar hidrojen (H) atomlarını temsil etmektedir. Sistemde toplam 50 atom vardır.



**Şekil 4.25 :** Sepiyolit yapısında karbonatın etkisi, soldaki ilk durum, sağdaki optimize olmuş son durumu temsil etmektedir.

Şekil 4.25’ten görüldüğü üzere  $\text{CaCO}_3$  SEP1 yapısına ait magnezyum tabakasına yaklaşmakta ve bu tabakadaki bir magnezyum atomunu tabakanın dışına itmekte ve kendisi onun yerine geçmektedir. İtme sonucunda bu magnezyumun ilk durumdaki silanol grubuna ait olan bir silisyum ile 3.29 Å olan uzaklığı 5.39 Å çıkmıştır. Bu sonuç göstermektedir ki sepiyolit kilinin içeriğinde bulunan  $\text{CaCO}_3$  rahatlıkla magnezyum tabakasına entegre olabilmektedir. Bu durum deneysel olarak ele ettiğimiz 1464  $\text{cm}^{-1}$  pikinin  $\text{CaCO}_3$ ’ e ait olabileceği gerçeğini desteklemektedir.

Bunun yanında Çizelge 4.16’ya baktığımızda literatürde Pinos Altus bölgesine ait 3720 piki, Si-OH gerilmesi olarak geçmesine rağmen, deneysel çalışmalarımızda kullanılan sepiyolite ait ve yine literatürde Türkiye sepiyolitlerine ait böyle bir pike rastlanmamıştır (Frost, 2001).

Ancak teorik olarak aldığımız spektrumlara bakılınca Çizelge 4.16'dan da görüldüğü üzere saf sepiyolite ait  $3723-3735\text{ cm}^{-1}$  pikleri ve tünel-surfaktan sistemlerine ait  $3700-3714\text{ cm}^{-1}$  pikleri SiOH pikleri olarak gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak Çizelge 4.16'dan da anlaşılacağı üzere deneysel olarak gözlenen çoğu pik, teorik olarak elde edilmiş ve surfaktanların tünellere girdiğinde sepiyolitin tünellerdeki magnezyumlara bağlı kristal ve zeolitik sulara ait frekanslarda değişim meydana gelmiştir. Fakat bu teorik bulgular, deneysel frekanslarda bu şekilde gerçekleşmemiş olup surfaktanların tünellere girip giremeyeceği tartışmalıdır.

**Çizelge 4.16 :** Teorik ve deneysel olarak saf surfaktan, saf sepiyolit ve surfaktan-sepiyolit sistemleri için elde edilen kızılötesi frekanslar

Sistem	Teorik Spektrum Dalga sayısı, cm <sup>-1</sup>	Teorik Sistem Dalga sayısı cm <sup>-1*</sup>	Spektrum yeri	Spektrum türü	Deneysel Spektrum Dalga sayısı, cm <sup>-1</sup>
SAF SURFAKTAN	715-740	726-744	Alifatik kuyruk-CH <sub>2</sub>	Asimetrik gerilme	720
	825-840	829-846	Aromatik benzen halkası-C	Asimetrik gerilme	829
	883	911	Alifatik kuyruk-CH <sub>3</sub>	Salınım	881
	1048-1063	1059	Alifatik kuyruk-CH <sub>2</sub>	Asimetrik gerilme	1049
	1071-1088	1090	Amin grubu-CH <sub>3</sub>	Makaslama	1090
	1377	1380	Amin grubu-CH <sub>2</sub>	Dalgalanma titreşim	1377
	1462-1471	1466	Amin grubu-CH <sub>3</sub>	Asimetrik gerilme	1466
	1605	1608	Aromatik benzen halkası-CH	Asimetrik gerilme	1616
	2932-2963	2999	Alifatik kuyruk-CH	Salınım	2853-2962
	3021	3020-3013	Benzene ait etil-CH <sub>2</sub>	Asimetrik gerilme	3022
SAF SEPIYOLİT	685	688	Magnezyuma bağlı su-H <sub>2</sub> O	Asimetrik gerilme	690
	787	787	Magnezyuma bağlı-OH	Asimetrik gerilme	786
	883	891	Silanol grubu- Si-O-Si	Makaslama	883
	973	976	Magnezyuma bağlı-OH	Asimetrik gerilme	973
	1005	1009	Silanol grubu- Si-O-Si	Asimetrik gerilme	1001
	<b>1127-1050</b>	<b>1063</b>	Silanol grubu-Si-O-Si	Asimetrik gerilme	1209
	-	-	-	-	<b>1464-1441<sup>a</sup></b>
	<b>1562-1597</b>	<b>1563-1678</b>	Magnezyuma bağlı su-H <sub>2</sub> O ve zeolitik su	Asimetrik gerilme ve bükülme	<b>1654-1616<sup>a</sup></b>
	3389	<b>3382-3416</b>	Bağlı su-H <sub>2</sub> O	Asimetrik gerilme	3376
	3482	3470-3646	Zeolitik ve Bağlı su-H <sub>2</sub> O	Simetrik ve Asimetrik gerilme	3559
3723-3735	3700-3714	Silisyum-OH	Simetrik gerilme		
3690-3735	3738-3746	Zeolitik ve bağlı su-H <sub>2</sub> O	Simetrik ve asimetric gerilme	3686	
3732-3811	3733-3812	Magnezyuma bağlı -OH	Simetrik gerilme		

## 5. SONUÇLAR

- XRD sonuçları çalışmada kullanılan Türk Taciri bölgesi sepiyolitinin yaklaşık %78 oranında sepiyolit içerdiğini göstermiştir.
- Kimyasal analizler sepiyolit beklenenin üstünde %8.78 CaO içerdiğini ve bunun da hem deneysel hem de teorik analizlerde dikkate alınması gerektiği vurgulanmıştır.
- Çalışmalarda zincir uzunluğu sırasıyla 14, 16 ve 18 karbonlu TDEBAC, HDEBAC ve ODEBAC (oktadesil dimetiletil benzil amonyum klorür) tipi kuvaterner amin surfaktanlar kullanılmıştır. Sepiyolit en yüksek pozitif zeta potansiyel değerini en uzun zincirli (ODEBAC) surfaktanı ile vermiştir. Değişen kuyruk uzunluklarına göre de en fazla adsorblanma yine 18 zincirli ODEBAC ile elde edilmiştir.
- 25 °C sıcaklıkta yapılan deneysel çalışmaların sonucuna göre,  $10^{-3}$ - $10^{-1}$  M/lit ilk konsantrasyon aralığında, TDEBAC surfaktanının sepiyolit tarafından adsorplanan maksimum miktarının  $\Gamma_{\max}=1.73 \times 10^{-6}$  mol/m<sup>2</sup> olduğu tespit edilmiş ve izoterm eğrisinin bir plato oluşturduğu, bu noktada süspansiyonun denge konsantrasyonunu ise  $1.32 \times 10^{-2}$  mol/lit olarak belirlenmiştir. Aynı şekilde  $10^{-3}$ - $10^{-1}$  mol/lit konsantrasyon aralığında, HDEBAC için belirlenen maksimum adsorpsiyon yoğunluğu (plato değeri)  $\Gamma_{\max}=2.11 \times 10^{-6}$  mol/m<sup>2</sup> ve bu noktada ölçülen denge konsantrasyonun değeri ise  $C_D=9.53 \times 10^{-3}$  mol/lit'dir. Son olarak ODEBAC için maksimum adsorpsiyon yoğunluğu  $\Gamma_{\max}=2.54 \times 10^{-6}$  mol/m<sup>2</sup> olarak hesaplanmıştır. Plato bölgesindeki bu noktaya karşılık gelen denge konsantrasyonu ise  $5.37 \times 10^{-3}$  mol/lit olarak tespit edilmiştir.
- 25, 40 ve 60 °C sıcaklıklarda yapılan deneysel sonuçlara göre, TDEBAC, HDEBAC ve ODEBAC surfaktanları, artan sıcaklık değerlerine göre, adsorblanma miktarlarında sırası ile %27, %19 ve %12 oranında azalma sergilemiştir.

- 25, 40 ve 60 °C sıcaklıklarda yapılan termodinamik hesaplara göre, elde edilen serbest adsorbsiyon enerjisinin ( $\Delta G_{ads}^{\circ}$ ) negatif ve mutlak değer olarak düşük (-20 ila -30 kJ/mol) olması her üç surfaktan-sepiyolit adsorbsiyon mekanizmasının fiziksel ve spontane olduğunu kanıtlamıştır.
- Adsorpsiyon ısısı ( $\Delta H_{ads}^{\circ}$ ) değerlerinin 4-6 kJ/mol gibi düşük düzeylerde olması da adsorpsiyonun fiziksel olduğunu bir kanıtıdır.
- Frumkin ve Uyarlanmış frumkin modellerine göre entalpik katkı ( $\Delta H_{ads}^{\circ}$ ), tüm adsorpsiyon enerjisi dikkate alındığında çok küçük bir değeri teşkil etmektedir. Ayrıca, (-T $\Delta S$ ) olarak tanımlanan entropik katkı ise yaklaşık olarak serbest adsorpsiyon enerjisine ( $\Delta G_{ads}^{\circ}$ ) eşittir. Bu yüzden sepiyolit-surfaktan sistemi üzerine adsorplanma mekanizmasının entropik güdümlü olduğu söylenebilir.
- Deneysel çalışmalarda kullanılan, sepiyolit kilinin ve surfaktan-sepiyolit sisteminin FT-IR spektroskopik pikleri sonucuna göre ise de 1654 cm<sup>-1</sup> pikinin 1616 cm<sup>-1</sup> kayması bağıl ve zeolitik suların deformasyonu sonucu olduğu belirlenmiştir. Bu kayma ve asimetric gerilmeler sepiyolit bazal ve yanıl yüzeylerinin yanısıra kanal içlerinde de adsorbsiyonun gerçekleştiğini göstermiştir. Ancak surfaktan moleküllerinin tünellere girip giremeyeceği henüz şu aşamada net olarak söylemek mümkün değildir.
- FT-IR spektrum analiz sonuçlarına göre, ilginç bir şekilde daha önce 1464 cm<sup>-1</sup> pikinin 1441 cm<sup>-1</sup> pike kayması zeolitik ve bağıl suların ötelenmesi ve kanal ve tünellere birikmesinden ziyade sepiyolit örneğindeki karbonat safsızlığından oluşabileceği anlaşılmıştır.
- 25 °C sıcaklıkta ve 3x10<sup>-2</sup> M konsantrasyonda surfaktan-sepiyolit sistemleri için alınmış FT-IR spektrumlarına göre en iyi adsorplanan surfaktan 18 karbon zincir uzunluklu ODEBAC surfaktanıdır.
- IR-spektrumlarına göre surfaktanların adsorplandığı kil numunesinin spektrumlarının hiç birisinde kimyasal bir bağlanmadan dolayı ortaya çıkması muhtemel yeni beklenmeyen bir pik gözlenmemiştir. Bundan dolayı yine, surfaktanların sepiyolite enerji açısından fiziksel adsorpsiyonla adsorplandığı yani elektrostatik, hidrojen bağı, iyon değiştirme, ve hidrofobik bağ gibi düşük enerji seviyeli etkileşimlerle adsorplanmanın olduğu anlaşılmaktadır.

- MP2/TZVP ve SCS-MP2/TZVP teorik seviyelerinde yapılan hesaplara göre surfaktan sepiyolit kilinin yanal yüzeylerinden ziyade bazal yüzeylerine daha iyi adsorplanmaktadır. Bu durum sepiyolit ve surfaktan arasında oluşan daha güçlü hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır.
- PBE/TZVP teorik seviyesinde elde ettiğimiz tünel-surfaktan sistemleri için yaptığımız titreşim hesaplamaları deneysel olarak elde ettiğimiz sonuçlarla oldukça uyumludur. Surfaktanların tünellerin içerisine girip giremeyeceğini anlayabilmek için tünellerin içerisinde bulunan zeolitik ve bağlı sulardan kaynaklanan titreşim frekanslarının sadece sepiyolit ve sepiyolit-surfaktan sistemlerinde karşılaştırıldığında,  $1654 \text{ cm}^{-1}$  pikinin  $38 \text{ cm}^{-1}$  daha düşük bir frekansa kaydığı fakat  $3686 \text{ cm}^{-1}$  pikinin sadece  $3 \text{ cm}^{-1}$  daha düşük bir frekansa kaydığı gözlenmiştir.  $1654 \text{ cm}^{-1}$  pikindeki kayma surfaktanların tünellerin içerisine girebileceğini gösterirken  $3686 \text{ cm}^{-1}$  pikinde buna benzer açık bir kayma gözlenmemesi surfaktanların sepiyolit tünellerine tamamen girebilmektedir sonucunu zayıflatmaktadır. Fakat  $1654 \text{ cm}^{-1}$  deki dramatik değişim en azından surfaktanların tünellerden ziyade kanallara girebileceğinin bir göstergesi olabilir. FT-IR spektrumları ile ilgili çalışma, daha da ayrıntılı hale getirilebilir çizelge teorik sonuçların incelenmesi bölümünde verilmiştir. Bu yüzden ayrıntılı açıklama vermek yerine net olarak  $1464 \text{ cm}^{-1}$  pikinin karbonat piki ve  $3700-3714 \text{ cm}^{-1}$  pikinin ise Si-OH piki olduğu sonucuna varılmıştır.
- Genel olarak, surfaktant sepiyolit yüzeyine hem kimyasal hemde fiziksel olarak adsorbe olmaktadır. Bu tez kapsamında hesaplama kimya teknikleriyle sadece fiziksel adsorpsiyon incelenmiştir. Kimyasal adsorpsiyonda pozitif yüklü surfaktan molekülü sepiyolit yapısında bulunan  $\text{Mg}^{2+}$  katyonlarıyla yer değiştirebilmektedir. Çalışmanın devamında kimyasal adsorpsiyon mekanizmaları hesaplamalı kimya teknikleriyle incelenecektir.





## KAYNAKLAR

- Ahlrichs, R., Bär, M., Häser, M., and Horn, H., Kölmel, C.,** 1989. *Chem. Phys. Lett.* 1989. 162, 165.
- Ahlrichs, J.L., Serna, J.C., and Serratosa, J.M.,** 1975. Structural hydroxyls in sepiolites, *Clays Clay Miner.*, **23**, 119–124.
- Alvarez, A., Singer, A., Galan, E. Eds.,** 1984. Sepiolite: properties and uses. In: Palygorskite–Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses. Developments in Sedimentology, vol. 37, Elsevier, Amsterdam, pp. 253–287.
- Bates, R., Branburry, J. C., Buie, B. F., Foose, R. B., Husted, J. E., McCarl, H. N., Roe, L., Rooney, L. F. and Stokowki, S.,** 1983. Industrial minerals and rocks, Part City Pres, USA.
- Becke A. D., Roussel, M. R.,** 1989. *Phys. Rev. A* 39, 3761 (1989).
- Berkem, A.R., Baykut, S., and Berkem, M.L.,** 1994. Fizkokimya, İstanbul Üniversitesi Yayın No. 3628, II.Cilt, İstanbul.
- Bradley, W.F.,** 1940. The structural scheme of attapulgit, *Minerologist*, 25, 405.
- Brauner, K., Preisinger, A.,** 1956. Struktur und Entstehung des Sepioliths. *Tschermaks Mineral. Petrog. Mitt.* 6, 120–140.
- Caillere, S.,** 1951. Sepiolite. In: G.W. Brindley, x-ray Identification and Structures of Clay Minerals, Mineral Society, London, pp. 224-233.
- Can, M. F.,** 2008. Sepiyolit-epoksi nanokompozit üretimi ve karakterizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- Cornejo, J., Hermosin, M.C.,** 1988. Structural Alteration of sepiolite by dry grinding, *Clay Miner.*, **23**, 391-398.
- Çelik, M.S., Yoon, R.H.,** 1991. Adsorption of Poly(Oxyetyhlene) Nonyl phenol Homologues on a Low-Ash Coal, *Langmuir*, **7**, 79-86.

- Çınar, M.**, 2005. Sepiyolitın reolojik özelliklerinin belirlenmesi ve su bazlı sepiyolit üretimi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Eichkorn, K., O. Treutler, H. Öhm, M. Häser and R. Ahlrichs;** 1995. Chem. Phys. Letters 242, 652 (1995).
- Eren E., Cubuk O., Ciftci H., Eren B., Caglar B.**, 2010. Adsorption of basic dye from aqueous solutions by modified sepiolite: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study, *Desalination* 252 (2010) 88–96.
- Ersoy, B.**, 2000. Çeşitli katyonik yüzeyaktif maddelerin klinoptilolit (doğal zeolit) üzerinde adsorpsiyon mekanizmalarının incelenmesi ve modifiye klinoptilolit ile sıvılardaki non-iyonik organik kirleticilerin tutulması, Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mayıs 2000.
- Freundlich, H.M.F.**, 1906. Über die adsorption in lösungen, *Z. Phys. Chem.*, **57**, 385–471.
- Frost, R. L., Locos, O. B., Ruan H., Kloprogge, T. J.**, 2001. Near-infrared and mid-infrared spectroscopic study of sepiolites and palygorskites, *Vibrational spectroscopy*, 27 (2001) 1-13
- García, N., Guzman, J., Benito, E., Esteban-Cubillo A., Aguilar, E., Santaren, J.**, 2011. Surface Modification of Sepiolite in Aqueous Gels by Using Methoxysilanes and Its Impact on the Nanofiber Dispersion Ability, *Langmuir* 2011, 27, 3952–3959.
- Gence, N.**, 1991, Manyezitin yüzey özellikleri ve reaktif adsorplama mekanizması, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Glocker, E.F.**, 1847. Synopsis, in *A System of Mineralogy*, pp. 456, Eds. Dana, J.D., Halle, London
- Grimme, S.**, 2003. *J. Comp. Chem.*, 2003, 24, 13, 1529
- Hermosin M.C., Martin, P., and Cornejo, C.**, 1993. Adsorption Mechanisms of Monobutyltin in Clay Minerals, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 2606-2611.
- Hohenberg, P., W. Kohn**, 1964. *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).

- İrkeç, T.**, 1995. Endüstriyel hammaddeler tanım, perspektif ve türkiye açısından önemi, MTAdoğal kaynaklar ve ekonomi bülteni, Sayı 1-2, 18-25, Ankara, Türkiye
- İrkeç, A.T., Gençoğlu , H.**, 1996. Lületaş, tabakalı sepiyolit, atapulgit, Diğer Endüstri Minerallere, Cilt 1, DPT YayınNo: 2421-ÖİK: 480.
- Jones, B.F., Galan, E.**, 1988. Sepiolite and palygorskite, in Hydrous Phyllosilicates, Reviews in Mineralogy, 19, Eds. Bailey, S.W., Mineralogical Soc. America, Michigan, 631-667.
- Kara, M.** 1999 Toksik ağır metal iyonlarının sepiyolit üzerine adsorpsiyon mekanizması, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kara, M., Yüzer, H., Sabah, E., and Çelik, M.S.**, 2003. Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite, Water Research, 37:224–232, 2003.
- Kaplan, I. G.**, 2006. Intermolecular Forces, Wiley & Sons, 2006
- Kadir, S.**, 1995. Koyunağlı (Mihalıçözü-Eskişehir) güneybatısının jeolojisi ve killerin mineralojik, jeokimyasal ve kökensel incelenmesi, Doktora Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Kayacan, S.**, 2007. Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması, MSc Dissertation, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Kohn, W., L. J. Sham**, 1965. Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- Kuang, W., Facey G., A., Detellier C., Casal B, Serratosa J., M., Ruiz-Hitzky E.**, 2003. Nanostructured Hybrid Materials Formed by Sequestration of Pyridine Molecules in the Tunnels of Sepiolite ., 15:4956–67.
- Klaproth, M.H.**, 1794. Beobachtungen und Entdeckungen an der Naturkunde, Berlin, 5, 149.
- Langmuir, I.**, 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 2221–2295.
- Martinez, S., Stern, I.**, 2002. Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system, *Appl. Surf. Sci.*, **199(1-4)**, 83-89.
- Nagy, B., W.F.**, 1955. The structural scheme of sepiolite, American Mineralogist, 40, 855-892

- Özcan, A., Ömeroğlu, Ç., Erdoğan, Y., and Özcan, A.S.,** 2007. Modification of Bentonite with a Cationic Surfactant: An Adsorption Study of Textile Dye Reactive Blue 19, *J.Hazard. Mater.*, **140**, 173–179.
- Özer Gök, Ö., Özcan, A. S., and Özcan, A.,** 2008. Adsorption kinetics of naphthalene onto organo-sepiolite from aqueous solution, *Desalination* 220 (2008) 96–107
- Özyıldırım, Ö.,** 2010. Zeolit adsorbanlar kullanılarak atıksulardan boyarmadde ayrılması Doktora Tezi, T.C.Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Perdew, J.P., Burke K., and Ernzerhof, M.,** 1996. “Generalized gradient approximation made simple.” *Phys. Rev. Lett.*, 77(18), 3865-3868, (1996).
- Post J. E., Bish D. L., and Heaney P. J.,** 2007. Synchrotron powder X-ray diffraction study of the structure and dehydration behavior of sepiolite, *American Mineralogist* 92 (2007) 91-97
- Ruiz-Hitzky, E.,** 2000. Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite, *Journal of Materials Chemistry*, 11, 86-91.
- Sabah, E.,** 1998. Çeşitli amin Türleri kullanılarak sepiyolit adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması, Doktora Tezi, Osman Gazi Üniv, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Sabah, E., Çelik, M. S.,** 2002. Interaction of Pyridine Derivatives with Sepiolite, *J. Colloid Interface Sci.*, **251**, 33–38.
- Sabah, E., Turan M., Çelik, M. S.,** Adsorption mechanism of cationic surfactants onto acid- and heat-activated sepiolites, *Water Research* 36 (2002) 3957–3964
- Sabah, E., Mart., U., Çınar. M., and Çelik, M.S.,** 2005. Zeta potential of sepiolite suspensions in concentrated monovalent electrolytes, *Applied Clay Science*
- Sanchez, E., A. Mardyukov, A. Tekin, R. Crespo-Otero, L. A. Montero, W. Sander, G. Jansen,** (2008). *Chem. Phys.* 2008, 343, 168.

- Santaren, J.**, (1993). Sepiolite: a mineral thickener and rheology additive, *Modern Paint and Coatings*, 98-72.
- Schubert, H.**, 1986. *Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Band II, 3., durchgesehene Auflage, Leipzig.
- Serna, C.J., Vanscoyoc , G.E.**, 1978. Infrared study of sepiolite and palygorskite surfaces, *Proceedings of the Int. Clay Conference*, Elsevier, Amsterdam, 197-206.
- Serna, C., Ahlrichs, J.L. and Serratosa, J.M.**, 1975. Folding in sepiolite crystals, *Clay and Clays Minerals*, 23, 452-480.
- Sevim A. M.**, 2010. Tetrapirrol türevlerinin kil minerallerine adsorpsiyonu, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- Simonton, T.C., Komarneni, S., and Roy, R.**, 1988. Gelling properties of sepiolite versus montmorillonite, *Applied Clay Science*, 3, 165-176.
- Simonton, T.C., Komarneni, S. and Roy, R.**, 1988. Gelling properties of sepiolite versus montmorillonite, *Applied Clay Science*, 3, 165-176.
- Sütay B.**, 2010. Theoretical investigation of ch- $\pi$  interactions in nitrogen containing aromatic systems by post-hf and dft-sapt methods, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- Şengül, F., Küçükgül, E.Y.**, 1995. Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler, D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Yayınları No. 153, III.Baskı, İzmir.
- Tekin A., Jansen, G.**, 2007, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, 1680-1687, (2007)
- Tekin, G.**, 2004. Perlit ve sepiyolit'in amonyumheptamolibdat ile Modifikasyonu ve elektrokinetik özellikleri, *BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi*, 6, 2.
- Tiemblo, P.**, 2011. Surface Modification of Sepiolite in Aqueous Gels by Using Methoxysilanes and Its Impact on the Nanofiber Dispersion Ability. *Langmuir* 2011, 27, 3952–3959

- Van Olphen, H. and Fripiat, J.J.**, 1978. Data handbook for clay minerals and other non-metallic minerals: Data prepared under the auspices of OECD and Clay Mineral Society.
- Weaver, C.E., Pollard, L.**, 1973. The Chemistry of Clay Minerals, Elsevier, Amsterdam.
- Wu, C.H.**, 2006. Adsorption of Reactive Dye onto Carbon Nanotubes: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics, *J. Hazard. Mater.*, **144(1-2)**, 93-100.
- Yeniyol, M.**, 1992. Yenidoğan (Sivrihisar) sepiyolit yatağının jeolojisi, mineralojisi ve oluşumu, *MTA Dergisi*, 114, 71-84.
- Yehia, A., Miller, J.D., and Ateya, B.G.**, 1993. Analysis of the adsorption behavior of oleate on some synthetic apatites, *Miner. Eng.*, **6**, 79–86.

## ÖZGEÇMİŞ

**Ad Soyad:** Deniz KARATAŞ  
**Doğum Yeri ve Tarihi:** GÖLMARMARA/MANİSA-01.01.1982  
**Adres:** -  
**Lise-Lisans Üniversitesi:** AKHISAR ANADOLU LİSESİ  
İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

### Yayın Listesi:

- Boylu, F., Karataş, D., Çelik, M.S., 2009. Bentonit Karakterizasyonuna Bağlı Olarak Döküm Kumu Mekanik Özelliklerinin Değerlendirilmesi, 14. Ulusal Kil Sempozyumu, 259-269, 1-3 Ekim, Trabzon.
- Çinku, K., Ersever, G., Karataş, D., Karaağaçlıoğlu, İ. E., Boylu F., 2010. Upgrading the Montmorillonite Suspensions through Addition of Calcined Magnesite, *Proceedings Of The XII<sup>th</sup> International Mineral Processing Symposium*, 767-773, 6-8 October 2010.