

T.C.
RİZE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÜNYE BENTONİTİN NAPROKSEN ve PYRONİN Y ile
ETKİLEŞMELERİNİN XRD, FTIR, UV-GÖR, BET, TERMİK
ANALİZ ve FLORESANS TEKNİKLERİ YARDIMIYLA
AYDINLATILMASI**

Nuray YILMAZ

Tez Danışmanı

Doç.Dr. Ahmet TABAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİMDALI

RİZE- 2010

T.C.
RİZE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİMDALI

ÜNİYE BENTONİTİN NAPROKSEN ve PYRONİN Y ile ETKİLEŞMELERİNİN
XRD, FTIR, UV-GÖR, BET, TERMİK ANALİZ ve FLORESANS TEKNİKLERİ
YARDIMIYLA AYDINLATILMASI

Nuray YILMAZ

KİMYA

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 04.06.2010

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 13.07.2010

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ahmet TABAK

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Fatih YILMAZ

Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Kadem MERAL

Enstitü Müdürü : Doç.Dr. Kerim SERBEST

(Handwritten signatures)
K. Meral



ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında beni yönlendiren, tüm bilgi ve deneyimlerini hoş görüşüyle harmanlayıp önüme sunan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Ahmet TABAK'a sonsuz şükranlarımı sunuyorum.

Çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım çok değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Kadem MERAL'e teşekkür ederim.

Tez çalışmaları ve tez yazımı boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen Sayın Talat BARAN'a çok teşekkür ederim.

Bütün çalışmalarım boyunca maddi ve manevi olarak desteğini her zaman hissettiğim başta Sayın Arş. Gör. Kaan KARAOĞLU olmak üzere, Sayın Yrd. Doç. Dr. Cihan KANTAR'a, Sayın Adem DEMİR'e, Sayın Mehtap BİLİCİ'ye ,Sayın Bayram DURAL'a, Sayın Firdevs MERT'e ve RİZE ÜNİVERSİTESİ Kimya Bölümünün değerli öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Ayrıca beni bugünlere getirmek için büyük emek sarf eden, özverileriyle varlıklarıyla en büyük desteğim olan çok değerli aileme ve kardeşime sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	
İÇİNDEKİLER.....	I
ÖZET.....	V
SUMMARY.....	VI
SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
TABLolar DİZİNİ.....	XII
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Killer.....	1
1.2. Kil Minerallerinin Tanımı	2
1.2.1. Montmorilonit.....	5
1.3. Bentonit.....	6
1.3.1. Bentonitin Tanımı ve Özellikleri.....	6
1.3.1.1. Bentonitin Karakteristik Özellikleri.....	7
1.3.1.2. Tabii Şekli.....	7
1.3.1.3. Tane Boyutu ve Rengi.....	7
1.3.1.4. Özgül Ağırlık.....	8
1.3.1.5. Bentonitin Şişmesi.....	8
1.3.1.6. Bentonitin Katyon Değişirme Kapasitesi.....	8
1.3.2. Bentonitin Kullanım Alanları.....	9
1.3.2.1. Bentonitin Ağartma Toprağında Kullanımı.....	9
1.3.2.2. Bentonitin İlaç ve Kozmetik Üretiminde Kullanımı.....	10
1.3.2.3. Temizlik Maddelerinde Bentonit Kullanımı ve Aranılan Özellikler.....	11
1.3.2.4. Petrol Rafinasyonunda Bentonit Kullanımı.....	11
1.3.2.5. Kağıt Sanayiinde Bentonit Kullanımı.....	11
1.3.2.6. Boya Sanayiinde Bentonit Kullanımı.....	12
1.3.2.7. Lastik Sanayiinde Bentonitin Kullanımı.....	12
1.3.2.8. Absorban (Kedi Kumu) Olarak Bentonitin Kullanımı.....	12
1.3.2.9. Nem Alıcı Kil Üretiminde Kullanımı.....	12
1.3.2.10. Atık Suların Temizlenmesinde, Atık Barajlarında ve Yapı Sanayiinde Kullanımı	13
1.3.2.11. Hayvan Yemi Sanayiinde.....	13

1.3.2.12. Döküm Kumu ve Peletlemede Bentonitin Kullanımı.....	13
1.3.2.13. Sondaj Alanında Bentonitin Kullanımı.....	14
1.3.2.14. Çimento Sanayiinde Bentonitin Kullanımı.....	14
1.3.2.15. İnşaat Mühendisliğinde Bentonit Kullanımı.....	14
1.3.2.16. Gıda Sanayiinde Bentonit Kullanımı.....	14
1.4. Kil ve Kil minerallerinin İlaç Sanayinde Kullanımı.....	15
1.4.1. Etken madde olarak kullanımı.....	15
1.4.1.1. Ağız yoluyla alımı	15
1.4.1.2. Lokal uygulamaları.....	16
1.4.2. Katkı Maddesi Olarak Kullanılması.....	17
1.5. Naproksen.....	20
1.6. Adsorpsiyon.....	21
1.6.1. Adsorpsiyon türleri.....	23
1.6.2. Fiziksel adsorpsiyon.....	24
1.6.3. Kimyasal adsorpsiyon.....	25
1.6.4. İyonik adsorpsiyon.....	26
1.6.5. Biyolojik adsorpsiyon (Biyosorpsiyon).....	26
1.7. Adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırılması.....	27
1.8. Adsorpsiyonu Etkileyen Etmenler.....	29
1.9. Adsorpsiyon izotermeleri.....	30
1.9.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	30
1.9.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	31
1.9.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) Eş-Sıcaklık Eğrisi.....	32
1.10. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	33
1.11. Boya ve Boyarmadde.....	34
1.11.1. Bazik Boyarmaddeler.....	35
1.12. Pyronin Y.....	36
1.13. Fotofiziksel ve Fotokimyasal Prosesler.....	37
1.13.1. Agregasyon.....	42
1.13.2. Moleküler Agregatlar.....	42
1.13.2.1.Paralel (Sandwich) yapı: H-agregat.....	43
1.13.2.2.Baş-kuyruk (Head to tail) yapı: J agregat.....	44
1.13.3. Eksiton (Exciton) Teorisi.....	47
1.14. Literatür Özeti.....	50

2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	56
2.1.	Kimyasallar.....	56
2.2.	Cihazlar.....	56
2.3.	Deneyler.....	57
2.3.1.	Ham Bentonitin Hazırlanması.....	57
2.3.2.	Kasyon Değişirme Kapasitesinin Bulunması.....	57
2.3.3.	Kasyon Değiştirilmiş Bentonitin Hazırlanması.....	58
2.3.4.	Naproksen-Bentonit Kompositin Sentezlenmesi.....	58
2.3.5.	Naproksen-Bentonit Kompositinden Naproksenin Desorpsiyonu Üzerine pH'ın Etkisi.....	59
2.3.6.	Pyronin Y (PyY)- Bentonitin Sentezlenmesi.....	59
2.3.7.	Çeşitli Konsantrasyonlardaki Pyronin Y Çözeltilerinin Bentonit Tarafından Adsorplanması.....	60
2.3.8.	Ham Bentonitin Pyronin Y Adsorpsiyonu Üzerine Sıcaklığın Etkisi.....	61
2.3.9.	Ham Bentonitin Pyronin Y Adsorpsiyonu Üzerine İyon Şiddetinin Etkisi.....	61
2.3.10.	Ham Bentonitin Pyronin Y Adsorpsiyonu Üzerine Kil Miktarının Etkisi.....	62
2.3.11.	Floresans ve Absorpsiyon Ölçümleri İçin PyY-Bentonitin Hazırlanması.....	62
2.3.12.	Naproksen-Bentonit (N-Bentonit) ve Pyronin Y-Bentonit (PyY-Bentonit) Kompositlerinin Karakterizasyonu.....	63
3.	BULGULAR.....	65
4.	SONUÇ VE TARTIŞMA.....	94
4.1.	Ham Bentonitin Kimyasal Analiz Sonuçları	94
4.2.	Bentonit Naproksen Etkileşmesinin Değerlendirilmesi.....	94
4.2.1.	XRD Analizi Verileri.....	94
4.2.2.	Termik Analiz Verileri	97
4.2.3.	IR Spektrumları.....	98
4.2.4.	Yüzey Alanı Ölçümü.....	100
4.2.5.	N-Bentonit Kopmleksinde Naproksen Molekülünün Desorpsiyonu.....	100
4.3.	Bentonit Pyronin Y Etkileşmesinin Değerlendirilmesi.....	101
4.3.1.	XRD Analizi.....	101
4.3.2.	Termal Analiz.....	102
4.3.3.	IR Spektrumları.....	103
4.3.4.	Adsorpsiyon İzotermleri.....	104
4.3.5.	Bentonit Tarafından PyY Türlerinin Adsorpsiyonu Üzerine Sıcaklığın Etkisi ...	106

4.3.6.	Bentonit Tarafından PyY Adsorpsiyonuna İyon Şiddetinin Etkisi.....	107
4.3.7.	Bentonit Tarafından PyY Adsorpsiyonuna Kil Miktarının Etkisi.....	107
4.4.	Farklı CEC oranlarında Bentonit ile PyY Etkileşiminin Ardından Elde Edilen Süzüntülerin Fotofiziksel Karakterizasyonu.....	108
KAYNAKLAR.....		114
ÖZGEÇMİŞ		

ÖZET

Bu çalışmada, Ünye Bentonit ile bir ilaç etken maddesi olan Naproksen ve lazer boyası olarak kullanılan Pyronin Y moleküllerinin etkileştirilmesiyle sentezlenen kompozitlerin termal kararlılık ve yapısal özellikleri X-ışınları toz kırınım (XRD), termal analiz (TG/DTA/DSC), Fourier Transform Infrared (FTIR), yüzey alanı ölçüm teknikleri kullanılarak incelendi.

Ana bileşeni Ca-montmorillonit olan ham Ünye bentonitinin d_{001} temel boşluğu 15,33 Å olarak belirlendi. Ham Ünye Bentonitin iç tabaka boşluğuna Naproksen ve Pyronin moleküllerinin yerleşmesiyle hazırlanan N-Bentonit ve PyY-Bentonitin temel boşlukları ise sırasıyla 24,12 Å ve 18,13 Å değerlerine arttı. Ham Ünye bentonitin TG eğrisinde 30-200 °C sıcaklık aralığında toplam %10,72'lik kütle kaybı adsorbe ve tabakalar arası katyona bağlı suların uzaklaşmasına karşılık gelir. 200-750 °C sıcaklık aralığında ise yapısal hidroksil grupları ve kil dışı bileşenler uzaklaşmaktadır (%3,99'lük kütle kaybı). Ham Ünye Bentonitten farklı olarak, 200-750 °C sıcaklık aralığında N-bentonitte %10,24'lük ve PyY-bentonit kompozitinde ise % 5,6'lik kütle kaybı gözlenmektedir. Ham Ünye Bentonitin IR spektrumunda, 3600-3200 cm^{-1} aralığında yapısal OH gerilme titreşimleri, 1200-900 cm^{-1} aralığında Si-O gerilme bandları ve 750-400 cm^{-1} aralığında ise eğilme pikleri yer almaktadır. N-bentonit ve PyY-bentonitin IR spektrumlarında ise 1650-1460 cm^{-1} aralığında aromatik halkanın C=C iskelet gerilme pikleri, 1460-1360 cm^{-1} aralığında ise alkil gruplarının C-H eğilme pikleri açık bir şekilde gözlenmektedir. Aynı zamanda N-bentonitin IR spektrumunda antisimetrik ve simetrik COO^- gerilme; PyY-bentonitin IR spektrumunda ise 1594 cm^{-1} 'de C=N gerilme ve 1286 cm^{-1} 'de C-O-C asimetric gerilme pikleri tespit edildi. Naproksen molekülünün N-Bentonit kompozitinden farklı pH değerlerinde desorpsiyonu, ilaç salınımının yüksek pH değerlerinde çok, düşük pH değerlerinde ise daha az olduğunu gösterdi. Ünye bentonit kullanılarak sulu çözeltiden PyY'nin adsorpsiyonu, adsorpsiyon prosesi üzerine sıcaklığın, pH, iyonik kuvvet ve kil miktarı etkisi dikkate alınarak incelendi. Adsorpsiyon verileri Freundlich modeline iyi bir şekilde uydu ve aynı zamanda 25-45 °C sıcaklık aralığında gözlemlenen negatif ΔG (serbest enerji değişimi) değerleri PyY adsorpsiyonun termodinamik olarak mümkün olan bir proses olduğuna işaret etti. Kil-boya süspansiyonlarından elde edilen PyY sulu çözeltilerinin UV-görünür spektrumlarında yeni bir H- agregat bandı gözlemlendi. İşlem görmemiş PyY nin sulu çözeltilerine kıyasla kil boya sistemlerinin floresans şiddeti ve uyarılmış seviyede kalma sürelerinin daha az olduğu belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Bentonit, Adsorpsiyon, Agregasyon, Naproksen, Pyronin Y, XRD, FTIR, TG-DTG/DTA

SUMMARY

THE CHARACTERIZATION OF INTERACTIONS OF ÜNYE BENTONITE WITH NAPROXEN AND PYRONINE Y USING XRD, FTIR, UV-VIS, BET, THERMAL ANALYSIS AND FLUORESCENCE TECHNIQUES

In this study, the thermal stabilities and structural properties of the composites which were synthesized by treating Naproxen and Pyronin Y molecules used as drug active agent and lazer dye, respectively, with Ünye bentonite were investigated by using X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (TG/DTA/DSC), Fourier Transform Infrared (FTIR), and specific surface area measurement (BET) techniques.

The d_{001} basal spacing value of Ünye Bentonite with major Ca-montmorillonite was determined as 15.33 Å. The basal spacing values of the N- and the Py-Y-bentonite which was prepared by penetrating of Naproxen and Py-Y molecules into interlayer space of bentonite were increased to 24.12 Å and 18.13 Å, respectively. The 10.72 % of the total mass loss on the TG curve of untreated Ünye Bentonite between 30-200 °C temperature range was attributed to removal of adsorbed and cations-coordinated waters. In the range of 200-750 °C, the structural OH groups and the external clay components remove (mass loss =3.99 %). In the temperature range 200-750 °C, different from untreated Ünye bentonite, %10.24 and % 5.6 of mass losses for N- and Py-Y bentonites, respectively, are observed. In the spectrum of untreated Ünye bentonite, the structural OH stretching vibrations in the region 3600-3200 cm^{-1} , the Si-O stertching bands in the range 1200-900 cm^{-1} and bending peaks within the range 750-450 cm^{-1} are located. In the case of N- and PyY-bentonites, the C=C skeleton stretching peaks of aromatic ring in the range 1650-1460 cm^{-1} and the C-H bending peaks of alkyl groups in the region 1460-1360 cm^{-1} are clearly observed. The asymmetric and symmetric OCO⁻ stretching peaks at 1607 and 1390 cm^{-1} for N-bentonite , respectively and, the C=N and C-O-C asymmetric stretching peaks at 1594 and 1286 cm^{-1} in the IR spectrum of PyY-bentonite were also determined. The desorption of Naproxen molecule from the N-bentonite sample at different pH values showed that the amount of drug release at higher pH values was higher than that at lower pH values. The adsorption of PyY from aqueous solutions using Ünye Bentonite was investigated with particular reference to the effects of temperature, pH, ionic strength and clay amount on adsorption process. The adsorption data fitted well the Freundlich model and also the negative ΔG (free energy change) values observed in the temperature range 25-45 °C pointed out that the adsorption of PyY is a thermodynamically feasible process. A new H-aggregate band in the UV-Visible spectra of PyY aqueous solutions obtained from clay-dye suspensions was observed. The lower fluorescence intensity and life time in the excited state of clay-dye systems comparing to untreated PyY aqueous solutions were determined.

Keywords: Bentonite, Adsorption, Aggregation, Naproxen, Pyronin Y, XRD, FTIR, TG-DTG/DTA

SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ

DTA	: Diferansiyel Termik Analiz
XRD	: X- Işını toz kırınım yöntemi
IR	: Infrared Spektroskopisi
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
UV	: Ultraviyole Görünür Spektroskopisi
TG	: Termogravimetri
DTG	: Diferansiyel Termogravimetri
q_e	: Dengede 1 g adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg g ⁻¹)
C_e	: Dengede çözeltide kalan çözünmüş maddenin denge derişimi (mg L ⁻¹)
K_L	: Langmuir izoterm sabiti (dm ³ mol ⁻¹)
q_m	: Langmuir izoterminden hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi (mol g ⁻¹)
K_F	: Freundlich izoterm sabiti (dm ³ g ⁻¹)
n	: Freundlich izoterm sabiti
V	: Adsorplanan gazın hacmi
V_m	: 1 g adsorbanın yüzeyini tek tabaka halinde örtmeye yetecek miktardaki gazın hacmi
P_o	: Deney koşullarındaki gazın doyunluk buhar basıncı
dk	: Dakika
R	: Gaz sabiti (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
T	: Mutlak sıcaklık (K)
KDK	: Katyon Değişim Kapasitesi (meq/100 g)
ΔG^0	: Standart serbest enerji değişimi
ΔH^0	: Standart serbest entalpi değişimi
ΔS^0	: Standart serbest entropi değişimi
r^2	: İzoterm için elde edilen korelasyon sabiti değeri
CEC	: Katyon değişim kapasitesi
Θ	: Kaplanan yüzeyin kesri
α	: Agregattaki iki monomer molekülünün geçiş dipol momenti arasındaki açı
ϵ	: Molar absorpsiyon katsayısı
Φ, Ψ	: Dimerin elektronik dalga fonksiyonu

ϕ	: Monomerin dalga fonksiyonu
τ	: Floresans ömrü
λ	: Dalga boyu
S_0	: Singlet temel hal
S_1	: Birinci singlet uyarılmış hal
S_2	: İkinci singlet uyarılmış hal
T_1	: Birinci triplet uyarılmış hal

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Tetrahedral tabakanın yandan görünümü.....	3
Şekil 2. Tetrahedral tabakanın uzaysal görünümü.....	3
Şekil 3. Oktahedral tabakanın şematik gösterimi.....	4
Şekil 4. Oktahedral tabakanın uzaysal görünümü.....	4
Şekil 5. Montmorillonitin Tabaka Yapısı.....	6
Şekil 6. Bentonitin Şişmesi.....	8
Şekil 7. Montmorillonitin katyon değiştirmesi şematik olarak gösterilmektedir.....	9
Şekil 8. Gaz moleküllerinin katı yüzeyi ile çarpışmasının ardından gerçekleşen başlıca olaylar.....	23
Şekil 9. Fiziksel ve kimyasal tutunma olaylarının potansiyel enerji eğrileri.....	26
Şekil 10. Başlıca adsorpsiyon izoterm türlerinin gösterimi.....	28
Şekil 11. Sıvı-katı ara yüzey adsorpsiyon izotermi.....	29
Şekil 12. Temsili Langmuir izotermi.....	31
Şekil 13. Tipik bir Freundlich izoterm grafiği.....	32
Şekil 14. Pyronin Y' nin moleküler yapısı.....	37
Şekil 15. Elektronik yapıların temsili gösterimi	38
Şekil 16. Jablonski diyagramı	39
Şekil 17. Monomer ve H-agregatın temsili gösterimi.....	43
Şekil 18. Monomer ve H-agregatın temsili absorpsiyon spektrumu.....	44
Şekil 19. J agregat yapının temsili gösterimi.....	45
Şekil 20. Monomer ve J-agregatın temsili absorpsiyon spektrumu.....	46
Şekil 21. Moleküler agregatların enerji diyagramları [60].....	48
Şekil 22. Ham Ünye Bentonit.....	58
Şekil 23. Naproksen-Bentonitin (a) hazırlanmasında ve (b) süzme işleminde kullanılan düzenekler.....	59
Şekil 24. Kalibrasyon eğrisi oluşturmak için farklı konsantrasyonda hazırlanan boya çözeltileri.....	61
Şekil 25. PyY-Bentonit kompozitinin sentezi.....	62
Şekil 26. a) Ünye Bentonitin, b) Zn-bentonitin, c) N-bentonit kompleksinin x-ışınları spektrumları.....	67
Şekil 27. a) Ünye Bentonitin, b) Zn-bentonitin c) N-bentonit kompleksinin termal analiz	

eğrileri.....	70
Şekil 28. a) Ünye Bentonitin, b) N-bentonit kompleksinin termal analiz eğrileri (DSC, DDSC).....	71
Şekil 29. a) Ünye Bentonitin ,b) Zn-bentonitin, c) N-bentonit kompleksinin, oda sıcaklığındaki IR Spektrumları.....	72
Şekil 30. N-bentonit kompleksinin oda sıcaklığında (a) ve 100 ile 400 °C arasında 50 °C	74
Şekil 31. N-bentonit kompleksinden oda sıcaklığında, farklı pH ve sürelerde naproksen molekülünün desorpsiyonunun ardından alınan IR spektrumları (a-p).....	75
Şekil 32. a) Ünye Bentonit b) Pyronin Y- Bentonitin X- ışınları Spektrumları.....	78
Şekil 33. a) Ünye Bentonitin b) Py Y- Bentonit kompleksinin termal analiz eğrileri.....	79
Şekil 34. a) Ünye Bentonitin, b) PyY-bentonit kompleksinin termal analiz eğrileri (DSC,DDSC).....	80
Şekil 35. a) Ünye Bentonitin b) Pyronin Y-Bentonit kompleksinin oda sıcaklığındaki IR spektrumları.....	81
Şekil 36. PyY-bentonit kompleksinin oda sıcaklığında (a) ve 100-500 °C arasında 50 °C arttırılarak alınan IR Spektrumları (b-j).....	82
Şekil 37. Ünye Bentonitin PyY adsorpsiyonuna eşlik eden denge adsorpsiyon izotermi ...	83
Şekil 38. 25°C'de Ünye Bentonitin PyY adsorpsiyonuna eşlik eden Freundlich izotermi..	84
Şekil 39. 30°C'de Ünye Bentonitin PyY adsorpsiyonuna eşlik eden Freundlich izotermi..	85
Şekil 40. 35°C'de Ünye Bentonitin PyY adsorpsiyonuna eşlik eden Freundlich izotermi..	86
Şekil 41. 40°C'de Ünye Bentonitin PyY adsorpsiyonuna eşlik eden Freundlich izotermi..	87
Şekil 42. 45°C'de Ünye Bentonitin PyY adsorpsiyonuna eşlik eden Freundlich izotermi..	88
Şekil 43. Farklı kil miktarlarının Pyronin Y adsorpsiyonuna etkisi.....	89
Şekil 44. Ünye Bentonitin PyY adsorpsiyonuna İyon şiddetinin etkisi.....	89
Şekil 45. Ünye Bentonitin PyY adsorpsiyonunda dağılım katsayısının sıcaklığa bağlılığı.	90
Şekil 46. $3,7 \times 10^{-6}$ M PyY'nin saf su içerisinde absorpsiyon spektrumu.....	91
Şekil 47. Farklı CEC oranlarında Ünye Bentonit ile PyY etkileşiminin ardından elde edilen süzüntülerin adsorpsiyon spektrumları.	91
Şekil 48. % CEC'e karşı H-agregatın 490 nm deki absorbansları.....	92
Şekil 49. %0,1 CEC oranında Bentonit ile PyY etkileşiminin ardından elde edilen süzüntünün bileşenlerine ayrılmış adsorpsiyon spektrumu.....	92
Şekil 50. $3,7 \times 10^{-6}$ M PyY saf su içerisinde alınan floresans spektrumları.....	93
Şekil 51. Farklı CEC oranlarında Ünye Bentonit ile PyY etkileşiminin ardından elde edilen	

süzüntülerin floresans spekturumları.	93
Şekil 52. Farklı CEC oranlarında Ünye Bentonit ile PyY etkileşiminin ardından elde edilen süzüntülerin floresans durulma spektrumları.....	94
Şekil 53. Naproksenin benzen halkası silikat tabakasına dik yönelmiş üç boyutlu gösterimi.....	97
Şekil 54. Kilin iç tabaka boşluğuna yerleşen Napsoksen moleküllerinin üç boyutlu şematik gösterimi.....	97
Şekil 55. Kilin iç tabaka boşluğuna yerleşen PyY moleküllerinin üç boyutlu şematik gösterimi.....	104
Şekil 56. Boya tutunması üzerine iyon şiddeti etkisinin şematik gösterimi	110

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.	Simektit kil minerallerinin sınıflandırılması.....	5
Tablo 2.	Bentonitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	10
Tablo 3.	Naproksen molekülünün yapısal özellikleri.....	21
Tablo 4.	% CEC değerlerine karşılık gelen konsantrasyonların gösterilmesi.....	63
Tablo 5.	Ünye Bentonitin kimyasal bileşimi.....	66
Tablo 6.	Ünye Bentonitin x-ışınları toz kırınım verileri.....	66
Tablo 7.	Ünye Bentonitin, Zn-bentonitin, N-bentonit kompleksinin termal analiz verileri.	68
Tablo 8.	Ünye Bentonitin ve N-bentonit kompozitin DSC verileri.....	68
Tablo 9.	Ünye Bentonitin IR spektrumuna ait titreşim bantları.....	69
Tablo 10.	N-bentonitin IR spektrumuna ait titreşim bantları.....	69
Tablo 11.	Ham, Zn- ve N-bentonitlerin yüzey alanları.....	69
Tablo 12.	Ünye Bentonitin x-ışınları toz kırınım verileri.....	75
Tablo 13.	Ünye Bentonitin, PyY-bentonit kompleksinin termal analiz verileri.....	75
Tablo 14.	Ham Ünye Bentonitin IR spektrumuna ait titreşim bantları.....	76
Tablo 15.	PyY-Bentonitin IR spektrumuna ait titreşim bantları.....	76
Tablo 16.	25°C' de Ünye Bentonitin PyY adsorpsiyonuna eşlik eden Freundlich izoterm verileri.....	82
Tablo 17.	30°C'de Ünye Bentonitin PyY adsorpsiyonuna eşlik eden Freundlich izoterm verileri.....	83
Tablo 18.	35°C'de Ünye Bentonitin PyY adsorpsiyonuna eşlik eden Freundlich izoterm verileri.....	84
Tablo 19.	40°C'de Ünye Bentonitin PyY adsorpsiyonuna eşlik eden Freundlich izoterm verileri.....	85
Tablo 20.	45°C'de Ünye Bentonitin PyY adsorpsiyonuna eşlik eden Freundlich izoterm verileri.....	86
Tablo 21.	Ünye Bentonitin farklı sıcaklıklardaki PyY adsorpsiyonuna eşlik edeb Freundlich izoterm sabitleri.....	87
Tablo 22.	Ünye Bentonitin PyY adsorpsiyonuna ait termodinamik verileri.....	89
Tablo 23.	Farklı CEC oranlarında Ünye Bentonit ile PyY etkileşiminin ardından elde edilen süzüntülerin hesaplanan floresans ömürleri ve bazı spektral değerleri..	93

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Killer

Kil, belirli bir kristal yapıya sahip, doğal, toprağımsı, ince taneli, belirli miktarda su katıldığında plastisite özelliğı artan bir malzemedir. Kil mineralleri genel olarak hidratlaşmış alüminyum silikatlardır. Bazılarında ise alüminyumun yerini kısmen veya tamamen demir ya da magnezyum alır. Killer içinde kil minerallerinin yanısıra kil olmayan malzeme olarak kuartz, kalsit, feldspat ve pirit gibi mineraller de bulunmaktadır. Bir çok kil minerali ayrıca organik maddeleri ve suda çözünebilen tuzları da içerir. Killerin endüstride kullanımında, plastisite, su emme, büzülme, şişme, bağlama kuvveti, kesilme direnci, konsolidasyon ve geçirgenlik gibi özellikleri araştırılmaktadır [1].

Killer jeoloji, tarım, inşaat, mühendislik, işleme endüstrisi ve çevresel uygulamalar gibi pek çok alanda kullanılan önemli endüstriyel maddelerdir. Killerin ticari uygulamaları içinde seramik, kağıt, boya, plastik, sondaj çamuru, döküm, kimyasal taşıyıcılar, sıvı engelleyicileri, renk gidericiler ve kataliz en önemli olanlarıdır. Son yıllarda gelişmiş kil işleme teknikleri kullanılarak yüksek saflıkta, belirli parçacık boyutuna ve dağılımına sahip, daha beyaz ve parlak renkli, yüzey kimyası ve diğer fiziksel-kimyasal özellikleri değiştirilmiş yeni kil ürünlerinin üretilmesi killerin ticari ve katalitik uygulama alanlarında artışa yol açmıştır [2,3]. Bu yeni ve geliştirilmiş kil ürünleri daha ziyade işlenmiş kağıt, boya incelticileri, plastik nanobileşenleri, sütunlanmış özel tutucu ve katalizörlerde, sıvı gübre dağılımlarında, organik atıkların tutulması işlemlerinde, ağır-metal ve radyoaktif atık merkezlerinde dolgu malzemeleri olarak kullanılmaktadır.

Killerin basit formülleri genel olarak $H_4Al_2Si_2O_9$ (kaolin) ve $Al_4(Si_4O_{10})_2(OH)_4$ (montmorillonit) şeklinde yazılabilir. Ancak bunlar pratik olarak killerin davranışı hakkında bilgi vermez. Bu formüller Si/Al oranındaki değişimi, su miktarının değişimini ve genellikle Mg, Fe, Ca ve alkali metallerin bağıl miktarlarını göstermektedir. Yalnızca kimyasal analizler killerin tanınmasında yeterli olamamakta ve bu nedenle yapısal inceleme gerekmektedir. Kil mineralleri aşırı derecede ince taneli olduğu için, adi mikroskoplar kristal morfoloji çalışmaları için yetersiz kalmaktadır. Killer hakkında modern bilgilerin çoğı, XRD kameraları ve elektron mikroskopları yardımıyla edinilmektedir. Bu cihazlar ile kil yapısının genel modelleri yorumlanmakta, kimyasal bileşimindeki anormallikler açıklanmakta ve kil minerallerinin bir sınıflandırılması yapıla

bilmektedir.

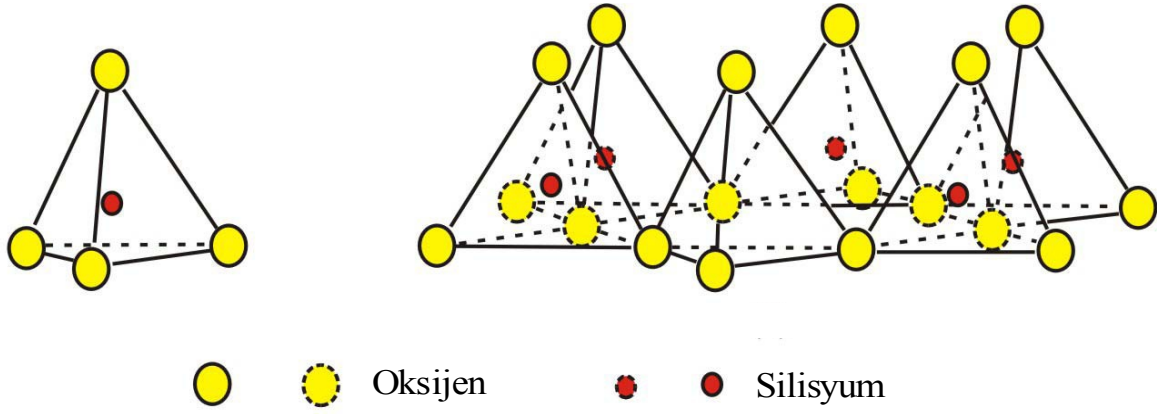
1.2. Kil Minerallerinin Tanımı

Kil mineralleri bir tetrahedral silika tabaka ile bir oktahedral alümina tabakadan oluşan 1:1; iki tetrahedral tabaka arasına bir oktahedral tabakanın yerleştiği 2:1; veya 2:1 tabakaları arasında bir metal hidroksit tabakasının bulunduğu 2:1:1 yapısındadır.

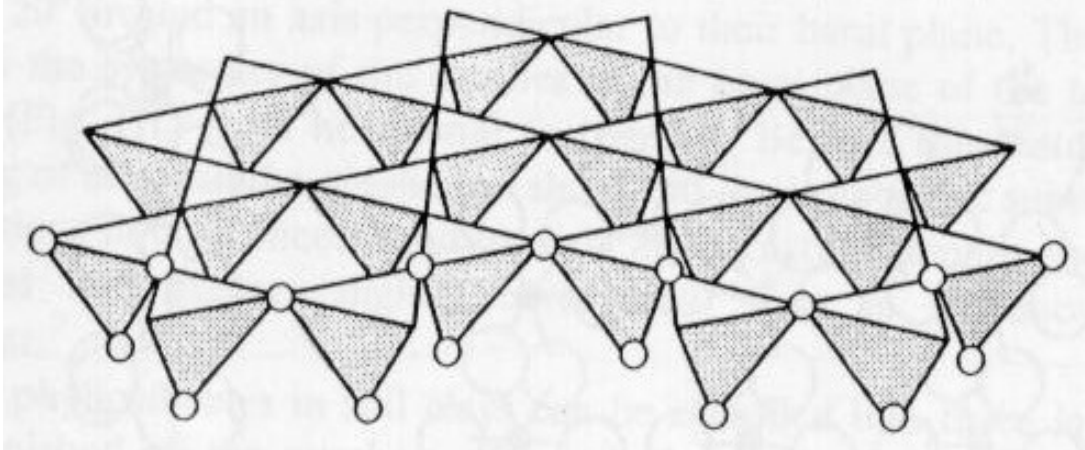
Killer oktahedral tabakayla zirve oksijenlerini paylaşarak bağlanan tetrahedral tabakalardan oluşmuş yapılardır. Tetrahedral merkezler başlıca Si(IV) atomları, oktahedral merkezler ise çoğunlukla Al(III), Fe(III) ya da Mg(II) atomları tarafından doldurulmuştur. Oktahedral tabakanın bir tetrahedral tabaka ile bağlanmasıyla 1:1, iki tane tetrahedral tabakayla sandviçlenmesiyle ise 2:1 tabakalı silikat yapısı oluşur.

Killerdeki oktahedral tabakalar iki türdür: *i-* Dioktahedral tür, oktahedral merkezlerin 2/3'ü Al(III) ya da Fe(III) gibi 3+ değerlikli merkez atomları tarafından doldurulmuştur, *ii-* Trioktahedral tür, oktahedral merkezlerin çoğunluğu Mg(II) ya da Fe(II) gibi 2+ değerlikli merkez atomları tarafından doldurulmuştur. Simektit grubu kil mineralleri 2:1 tabakalı silikat yapıları arasında en iyi bilinen gruptur. Bu sınıfa ait kil mineralleri kation değişim kapasiteleri, şişme kabiliyetleri ve yüzey alanlarının yüksek olması nedeniyle çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır. En genel simektit grubu olan montmorilonitin oktahedral merkezinde çoğunlukla Al(III) kısmen de Fe(II) ve Mg(II) kationları bulunurken, tetrahedral merkezinde Si(IV) ve çok az miktarda da Al(III) bulunur [4].

Tetrahedral tabaka: Merkezi silisyum atomuna eşit uzaklıkta köşeleri işgal etmiş oksijenler bulunur. Birbirine komşu olan üç tetrahedral birim hücrenin üç oksijen atomunu birlikte paylaşması ile meydana gelen SiO₄ yapısının tekrarlanmasıyla ortaya çıkan düzlemsel bir tabakadır. Silika tetrahedral grupları [Si₄O₁₀]⁻⁴ bileşiminde olup bu tabakanın bir altıgen ağ şeklinde sonsuz defa tekrarlanması sonrasında oluşan yapıda düzgün dörtyüzlülerin tabanları aynı, tepeleri ise bu yapıya paralel bir başka düzlemde yer alır. Şekil 1-2 [5].

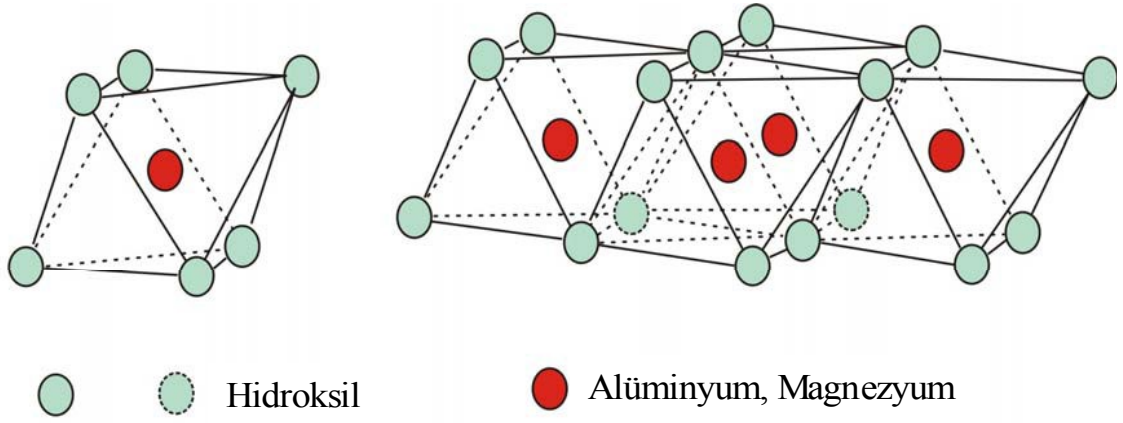


Şekil 1. Tetrahedral tabakanın yandan görünümü.

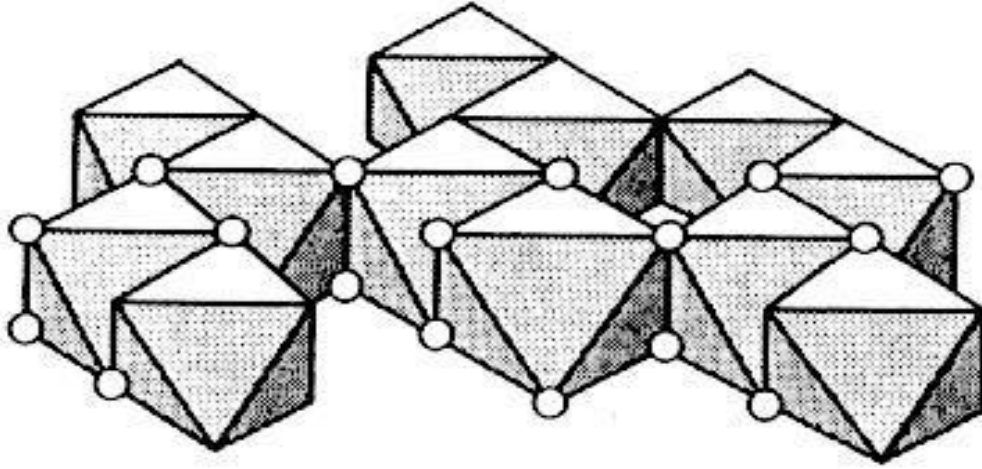


Şekil 2. Tetrahedral tabakanın uzaysal görünümü.

Oktahedral tabaka: Her bir oksijen atomu üç oktahedral birim hücre tarafından paylaşılır. Bir oktahedral tabakanın merkezindeki alüminyum atomunun, demir ve magnezyum atomlarıyla yer değiştirerek meydana getirdiği eksi yük fazlalığı değiştirilebilir alkali veya toprak alkali katyonlarla dengelenir (Şekil 3) [5].



Şekil 3. Oktahedral tabakanın şematik gösterimi.



Şekil 4. Oktahedral tabakanın uzaysal görünümü.

Silikat tabakalı kil mineralleri tetrahedral ve oktahedral tabakanın birisinde veya her ikisinde gerçekleşen düşük yükseltgenme basamaklı katyonların eş-biçimli yer değiştirmesi ile oluşurlar. Oluşan eksi yük fazlalığı kristal içerisindeki ve dış yüzeyindeki diğer katyonlarla dengelenir. Eş-biçimli yer değiştirmeden doğan yük, çözeltinin pH'sından bağımsız olduğu için daimi yük olarak isimlendirilir. Silikat tabakalı kil mineralleri aynı zamanda kil taneciklerinin kırıklarında yer alan değişken yüke sahiptir. Alüminol olarak

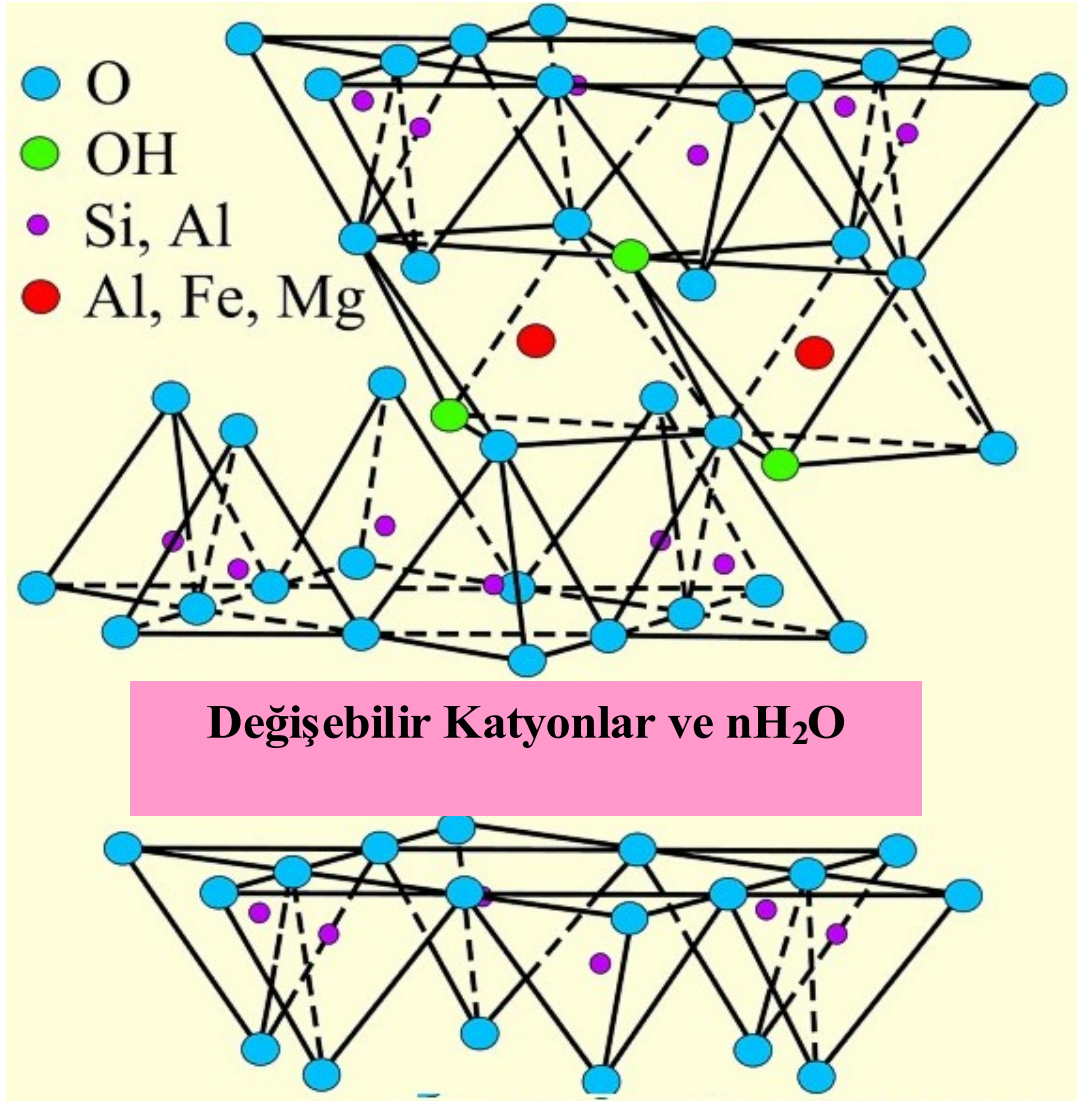
isimlendirilen oktahedral bir tabakanın köşelerindeki Al katyonlarına bağlı hidroksil iyonları oksit minerallerindeki hidroksil gruplarına benzer şekilde çift-özelliklidir. Silanollar denilen tetrahedral tabakanın köşelerindeki Si katyonlarına bağlı hidroksil grupları protonlanmaya maruz kalmazlar, fakat ayrışır ve yüksek pH'da eksi yüklenirler. Kil minerallerine tutunan katyonlar hem değişken hem de daimi yükü dengelerler [6].

Tablo 1. Simektit kil minerallerinin sınıflandırılması.

Grup	Tabaka Tipi	Alt Grup	Mineral Türleri
Simektit	2-1	Dioktahedral simektit	Montmorillonit $(Al_{1.77}Fe_{0.03}Mg_{0.2}(Si_{3.74}Al_{0.26})O_{10}(OH)_2^+M^{+}_{0.46})$
			Beidelit
			Nantronit
		Trioktahedral simektit	Saponit
			Hektorit
			Saukonit

1.2.1. Montmorilonit

Genel olarak az yer değiştirmeli hidrate alümina-silikat olarak düşünülebilir. Ana bileşeni montmorilonit olan killer bentonit olarak isimlendirilir. Montmorilonitler güçlü bir şekilde hapsolmuş katyonlara sahiptirler ve kafes içinde oktahedral konumda Al^{3+} 'ün Mg^{2+} ile yer değiştirmesi birim yük eksikliği doğurur. Bazen demir iyonları Al^{3+} ile ve tetrahedral tabakadaki Al^{3+} Si^{4+} ile yer değiştirebilir. Montmorilonit kil mineralinin yapısı Şekil 5 'de verilmiştir [7].



Şekil 5. Montmorillonitin Tabaka Yapısı.

1.3. Bentonit

1.3.1. Bentonitin Tanımı ve Özellikleri

Bentonit, alüminyum ve magnezyumca zengin volkanik kül, tüf ve lavların kimyasal ayrışması ile oluşmuş, en az %85 oranında montmorillonit (kimyasal formülü $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$) kil minerallerinden oluşan ve ağırlıklı olarak koloidal silis yapıda, yumuşak, gözenekli, ince taneli, kolayca şekil verilebilir, yoğunluğu $2,5 \text{ gr/cm}^3$ olan yumuşak bir ham maddedir. Rengi beyaz, hafif sarı, sarı, bej, pembemsi, yeşilimsi sarı veya açık pembe olabilmektedir [8].

Bentonit, volkanik orijinli kayaların devitrifikasyonu, bazen de asit volkanik kayaların

hidrotermal alterasyonu ile oluşan ve iyon değiştirme özelliğine sahip, çok ince taneli bir malzemedir. Bentonitler esas itibariyle suda hacimce şişen Na-bentonit ve bu özelliği daha az olan Ca-bentoniti olmak üzere iki kısma ayrılabilirler gibi, içerdikleri değişebilen katyonlara göre de gruplandırılır. şişmeyen türler, değişebilen katyon olarak Ca iyonu içerirler.

Ca-bentonitlerinin bazıları doğal olarak aktiftirler, diğerleri ise asitle aktifleştirilebilmektedirler, bunlara “aktifleştirilmiş bentonit” denildiği gibi, Ca iyonu nedeniyle Ca-bentoniti de denilmektedir. Ca-bentonitlerinin içerdii Ca-iyonu, Na-iyonu ile değiştirilerek, Na-bentoniti haline getirilmektedir. Oluşturulan Na-bentoniti için, sentetik bentonit deyiimi kullanılmaktadır. şişen tip bentonitlerde değişebilen katyon, Na-iyonudur. Bundan ötürü Na-bentoniti denilmektedir. Ayrıca bentonitler şişe yeteneklerine ve işletildikleri yöre isimlerine göre sınıflandırılmaları yanında, istenen niteliklerini arttırmak için asit, soda, polimerler vb. katkı maddeleriyle tepkimeye sokularak “katkılı bentonit” veya “aktif bentonit” biçiminde de sınıflandırılır.

1.3.1.1. Bentonitin Karakteristik Özellikleri

Bentonitin fiziksel özellikleri ile tanınması, kimyasal bileşimi ile tanınmasından daha hızlı ve pratik uygulama sağlamaktadır.

1.3.1.2. Tabii şekli

Tabii ve ham şekliyle bentonit, yumuşak, kaolin kıvamında bir kayadır. Kırılmaya elverişli, ele yumuşak ve yağlı bir izlenim vermektedir [9].

1.3.1.3. Tane Boyutu ve Rengi

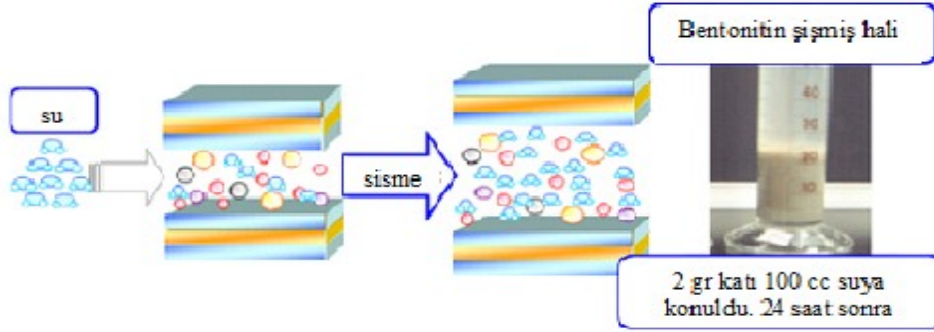
Taneleri son derece incedir. Partiküllerin incelik ve hassasiyeti, kullanımında ve özellikle koloidal süspansiyonların meydana gelişinde büyük rol oynamaktadır. Mineral içeriklerine bağlı olarak doğal bentonitlerin rengine demir iyonunun etkisi vardır. Demir iyonunun valans durumu bu renk değişimine neden olur. Ayrıca demirin hidroksitleri de bu açıdan etkilidir. Bentonit yatağında bulunan diğer organik maddeler de renk değişimine neden olurlar. Pirit'ten gelen iki valanslı demir, mavi rengin sebebidir. Montmorillonit üç valanslı demir içeriyorsa sarı ve kahverengi olmaktadır. Eğer demir hem iki hem de üç değerlikli olarak bulunuyorsa, renk daha değişik tonlara dönmektedir. Bentonitin rutubet derecesi de rengi etkilemekte, fazla rutubet rengi koyulaştırmaktadır. Kuru bentonitler daha açık renge sahiptirler [9].

1.3.1.4. Özgül Ağırlık

Kuru bentonitin özgül ağırlığı, belirli orantıda kalite ve kökenine göre 2,5-2,8 gr/cm³ arasında değişiklik gösterir. Toz haline getirilen benzeri ürünlerdeyse, hissedilecek kadar düşer ve 1,6-1,8 gr/cm³ seviyesini gösterir [9].

1.3.1.5. Bentonitin Şişmesi

Smektitler ve simektit grubu montmorillonit kil minerali içeren bentonitlerin şişmesi ve dağılması 2:1 tabakaları arasındaki katyonların türü ve miktarı ile yakından ilgilidir [10] [1]. Şekil 6'de bentonitin şişmesi şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 6. Bentonitin Şişmesi.

Smektitlerin 2:1 tabakaları arasında doğal olarak genellikle Na⁺ ve Ca⁺² katyonları bulunmaktadır. Na⁺/Ca⁺² eş molar oranı yükseldikçe smektitlerin şişmesi artmaktadır. Sınır hallerinde saf sodyum smektit (NaS) ve saf kalsiyum smektitten (CaS) söz edilmektedir. NaS'ler sonsuz ömürlü sulu süspansiyonlar verdiği halde CaS'ler sulu süspansiyonlarından hemen çökmektedirler. İnorganik ya da organik her türden katyon ile yer değiştirebildiklerinden dolayı tabakalar arasındaki katyonlara *değişebilen katyonlar* denir [11].

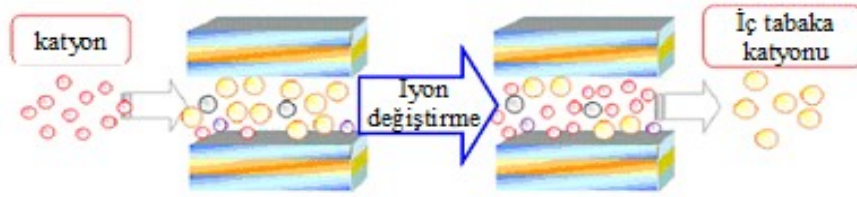
Bentonit değişebilir katyon olarak çok değerlikli katyona sahip olduğunda çok fazla şişmez. Bunun nedeni ise, katyon ve silikat tabakaları arasındaki çekme kuvvetinin iyon hidrasyonunun itici etkisinden daha baskın olmasından kaynaklanmaktadır.

1.3.1.6. Bentonitin Katyon Değişirme Kapasitesi

Montmorillonitteki tetrahedral katmanında Si⁺⁴'ün yerini Al⁺³; oktahedral katmanında

Al^{+3} 'ün yerini de Mg^{+2} , Fe^{+2} , Zn^{+2} ve Li^{+} alabilmektedir. Bu katyon değişimi tetrahedral diziliminde çok az olmasına karşın oktahedralde önemli ölçüdedir.

Katyon değişimleri sonunda artı yük eksikliği ortaya çıkar. Artı yük eksikliği Na^{+} , K^{+} , Li^{+} ve Ca^{+2} iyonlarının birim aralarındaki su katmanından kristal kafesine bağlanmalarıyla giderilir Şekil 7.



Şekil 7. Montmorillonitin katyon değişimini şematik olarak gösterilmektedir.

Katyon değişirme kapasitesi 100 gram kilin adsorbe ettiği katyonların miliekiivalent (meq) sayısı olarak tanımlanmaktadır. Katyon değişirme kapasitesi K.D.K sembolüyle gösterilir ve meq/ 100 gram birimi ile ifade edilmektedir. Bentonit için katyon değişirme kapasitesi genel olarak 80-150meq/ 100gr arasında değişmektedir [12].

Termal analiz ve X-ışını toz kırının yönetmi ile yapılan araştırmalar değişebilir katyonların montmorillonit birimleri arasında yerleştiğini gösterir. Tane iriliğinin azalması (yüzey artışı) ve öğütme (kırılan bağların artışı) katyon değişim kapasitesini yükseltirken sıcaklık artışı bu kapasiteyi ters yönde ve gelişigüzel etkiler. Bentonitte yüksek değerli iyonların bulunması, iyon değişimini güçleştirir. İyonun yük değeri arttıkça yer değişirme gücü de artmaktadır, ancak H^{+} bu kuralın dışında kalmaktadır. H^{+} iyonu iyon değişim olaylarında +2 veya +3 değerlikli katyonlar gibi hareket etmektedir. Araştırmalar, iyon çapı büyüdükçe iyonlar arasında yer değiştirmenin kolaylaştığını göstermektedir [12].

1.3.2. Bentonitin Kullanım Alanları

1.3.2.1. Bentonitin Ağartma Toprağında Kullanımı

Az veya çok her kilin bir ağartma gücü vardır. Ağartma gücü yüksek olan killeri fuller toprakları ve bentonitler olarak iki ana grupta toplanabilmektedir. Ağartmada kullanılan bentonitler % 75 veya daha fazla şişmeyen montmorillonit minerali içeren killerdir. İçlerinde az da olsa diğer kil mineralleri yanında kil dışı mineralleri de safsızlık olarak

içeren bentonitler ancak asit ile aktifleştirildikten sonra ağartma toprağı olarak kullanılabilirler. Bu tür bentonitlerin asit ile işlenmeden, biraz ısıtılıp öğütülerek ağartma toprağı olarak kullanılması iyi sonuç vermemektedir. İşlenen bentonitin mineralojik ve kimyasal bileşimi yanında uygulanan aktivasyon işlemi, yüzey asitliği ya da pH, ağartmadaki kil yüzdesi, özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi, gözenek boyut dağılımı, partikül boyutu dağılımı, yağın türü, yağın ilk rengi ve renk veren maddelerin kimyasal yapıları, optimum koşulların belirlenmesindeki ağartma değişkenleri olarak sıralanabilir. Bu değişkenler kimyasal analiz, termal analiz, X ışını kırınım, infrared teknikleri, adsorpsiyon ve benzeri yöntemler yardımıyla belirlenir [13].

Bitkisel yağ üretiminde asit giderilmesinden sonra gerçekleştirilen ağartma işlemi şu şekilde yapılmaktadır. Bu işlem Ağartıcı toprak ile yağ birlikte 20-30 dakika karıştırıldıktan sonra işlem 90-132 °C’de kesikli veya kesiksiz sistemde oksijensiz ortamda gerçekleştirilir. Katılacak toprak miktarı büyük ölçüde ağartılmak istenen yağın rengi ile ilişkilidir. Ağartma süresi sonunda karışım filtreden geçirilerek yağ berraklaştırılır [14] .

1.3.2.2. Bentonitin İlaç ve Kozmetik Üretiminde Kullanımı

Bentonit ilaç ve kozmetik üretiminde süspanse edici ve viskozite artırıcı, adsorban, emülsiyon stabilizatörü vb. amaçlarla kullanılır. Bentonitin fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 2'e uygun olmalıdır [15].

Tablo 2. Bentonitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Özellik	Değerler
pH	9,5-10,5
Kurutmada kayıp, kütlece (%)	5,0-12,0
Sedimentasyon işlemi sonunda üstteki berrak sıvı kısmının hacmi, en çok (ml)	2
Şişme hacmi, en az (ml)	22
Jel oluşturma, üstteki sıvının hacmi, en çok (ml)	2
Partikül büyüklüğü	Parmakla ovulduğunda herhangi bir partikül hissedilmemelidir
Ağır metal miktarı, en çok (ml)	50
Arsenik miktarı, en çok (ml)	2

1.3.2.3. Temizlik Maddelerinde Bentonit Kullanımı ve Aranan Özellikler

Bentonit, yağları emme özelliğinden dolayı temizlik maddelerinin yapımında kullanılır. Kolloidal bentonit süspansiyon yüzey gerilimini azalttığından sabunun daha iyi dağılıp köpürmesini sağlar. Bentonit emülsiyon yeteneğiyle yağ asidini kısmen değiştirdiği, karbon taneciklerini çektiği için ve deterjan etkisi nedeniyle sabun yapımında kullanılır. Temizlik maddesi yapımında kullanılacak bentonit, beyaz olmalı, on katı ağırlığında su ile karıştırılınca viskoz bir eriyik oluşturmalı, 120 mesh elek altı en az %98, 240 mesh elek altı en az %90, 100 °C'de kurutulunca ağırlık kaybı en çok %15, pH (%24 süspansiyon) 8-9, sıkıştırılmış yoğunluğu en az 0.85 olmalıdır [16].

1.3.2.4. Petrol Rafinasyonunda Bentonit Kullanımı

Ağır petrol fraksiyonlarının katalitik parçalanarak ince petrol ürünlerinin elde edilmesinde kullanılacak bentonit asitle aktifleştirilip yıkandıktan sonra istenen incelikte öğütülür. Isıya dayanıklılığını artırmak için 500-600 °C'de kalsine edilir. Katalizör olarak kullanılacak bentonitin fazla demiri varsa oda sıcaklığında HCl ile yıkanarak demir miktarı %0.15'e kadar azaltılabilir [17]. Katalist olarak genellikle Ca-bentonit kullanılmaktadır. Aktiflendirilmiş Ca-bentonit özellikle fenollerin alkilleştirilmesi (çembersel olmayan, düz hidrokarbonlarla doyunlaştırılması) sırasında çeşitli Friedel Crafts tepkimelerini kataliz etmede, dehidrasyon, çevrimselleşme, izomerleşme ve polimerleşmeyi artırmada kullanılır [18]. Petrol rafinasyonunda kullanılacak bentonit çok az demir içermelidir. Ham petrol buharları 425-500 °C derecede saf Ca-montmorillonit ile 6-20 saniye süreyle tepkimeye sokulur. Petrol rafinasyonu için bentonit spesifikasyonları tam olarak bilinmemekle beraber, son derece düşük demir içerikli safa yakın Ca montmorillonit olması gerekmektedir.

1.3.2.5. Kağıt Sanayiinde Bentonit Kullanımı

Kağıt sanayiinde kullanılacak bentonit, sodyumlu, kuartzsız ve ince taneli olmalıdır. Kağıt hamuruna %1 oranında katılan bentonit; dolgu, pigment, reçine ve balmumunun hamur içinde homojen dağıtılması gibi işlevler görür. Ayrıca eski gazete kağıtlarının yeniden işlenmesinde mürekkep çekme özelliğinden yararlanır [19].

Türkiye'de kağıt sanayiinde kullanılacak bentonitler için Türk Standardları enstitüsünün TS-11441 numaralı standardı baz alınmıştır. Gelişmiş ülkelerde, kağıt

üretiminde uzun yıllardan beri dolgu maddesi olarak kalsitin yerine, modifiye bentonitler de kullanılmaktadır. Bu alanda kullanılacak bentonitlerin beyazlık derecesinin ISO 85'in üzerinde olması, yüksek şişme özelliğine sahip olması, serbest yığın yoğunluğunun (bulk) ise 0.2-0.3 kg/l değerlerinde olması gerekmektedir. Ayrıca bentonitin kademeli olarak 200°C'de kalsine edilmiş olması da gerekmektedir [17, 20].

1.3.2.6. Boya Sanayiinde Bentonit Kullanımı

Sodyum bentonitler sürekli süspansiyon oluşturabilme özelliğine sahip olduklarından boya, emaye ve mürekkeplere katılmaktadır. Sulu boya ve badanalarda istenilen viskoziteyi sağlamak için tebeşirle birlikte 20 kısım bentonit karıştırılarak kullanılır. Yağlı boyalarda süspansiyon özelliği artırmak için %5 bentonit katılır.

1.3.2.7. Lastik Sanayiinde Bentonitin Kullanımı

Bu sanayiinde bentonit gibi nötr maddelere dolgu malzemesi olarak ihtiyaç duyulmaktadır. Lastik sanayiinde kullanılacak bentonitin ince taneli olması, su ile jel ve kolloidal süspansiyon meydana getirmesi, koyulaştırma ve dehidratasyon etkilerinden yararlanılmaktadır. Kalınlaştırıcı ve stabilize edici olarak latex'e ilave edilir, viskoziteyi artırır. Bentonit tüm bu özellikleri nedeni ile, lastik esaslı çeşitli tozlardan yapılan süspansiyonların hazırlanmasında kullanılır [21].

1.3.2.8. Adsorban (Kedi Kumı) Olarak Bentonitin Kullanımı

Kedi kumu olarak kullanılan killer yüksek ağırlıklı killer (bentonit) ve düşük ağırlıklı killer (sepiyolit, attapulgit) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Bu sektörde daha çok düşük ağırlıklı killer kullanılmakla beraber bentonitin payı da %25 kadardır. Adsorban olarak kullanılacak kilin adsorbsiyon kapasitesi yüksek, ufalanma oranı düşük ve 1-6 mm arasında granül boyutuna sahip olması gerekmektedir [22].

1.3.2.9. Nem Alıcı Kil Üretiminde Kullanımı

Killer, özellikle smektit ve sepiyolit grubunda yer alan killer nem alıcı (desikant) kil üretiminde kullanılmaktadır. Bu amaçla killer çeşitli yöntemler ile modifiye edilmekte ve nem adsorblama kapasiteleri artırılmaktadır. Bu modifiye işleminde çeşitli nem alıcı bileşikler kile ilave edilmektedir. Nem alıcı bu bileşikler, CaCl_2 , CaO , CaSO_4 , MgCl_2 , Na_2SO_4 , LiCl , aktif Al_2O_3 ve odun talaşı olabilmektedir.

Yüksek nem alma özelliği ve ucuz olması nedeniyle Ca-bentonitler desikant kil olarak kullanılan kiler arasında ilk sırada gelmektedir. Desikant kil nakliye ve depolama işlemleri sırasında özellikle elektronik ve neme hassas (elektrik devreleri, elektronik eşyalar, askeri destek ekipmanları, makina parçaları, motorlar, ilaç ve tıbbi malzemeler, deri ürünler ve spor malzemeleri) malzemelerin paketlerinde nem kontrolü için kullanılır.

1.3.2.10. Atık Suların Temizlenmesinde, Atık Barajlarında ve Yapı Sanayiinde Kullanımı

Şişme oranı düşük olan Ca-bentonitler çeşitli atık barajlarında zemin astarı (dolgu) olarak kullanılmaktadır. Atık barajlarında iyi bir sızdırmazlık sağlamak amacıyla kullanılan jeomembranların (çeşitli jeotekstil ürünlerinin) imalatında da bentonit kullanılmaktadır. Ayrıca atık suların temizlenmesinde de bentonit kullanımı söz konusudur [22].

1.3.2.11. Hayvan Yemi Sanayiinde

Hayvan yemi sanayiinde bentonit özellikle tavuk ve benzeri kümes hayvanlarının yemlerine ilave edilerek büyüme hızlarının ve yumurta verimlerinin artırılması amacıyla kullanılmaktadır. Büyük baş hayvanların yemleri içerisine bentonit ilavesi, büyümeyi hızlandırmak ve hayvan dışkılarının kötü kokularını gidermek amacıyla yapılmaktadır. Hayvan yemine bentonit ilavesi, yemlerin sindirimini kolaylaştırmakta, sulu yemlerdeki yüksek konsantrasyonlu amonyumun toksik etkisini azaltmakta, yemin tüketilme hızını azaltarak besinlerin daha kolay özümlemesini sağlamaktadır. Hayvan yemi katkı maddesi olarak sodyum bentonit kullanılmaktadır. Katkı miktarı ise %1-1.5 arasında değişerek bu ilave sayesinde tavuk ve benzeri hayvanlarda, canlı ağırlıkta %35 artış, yumurta veriminde ise %15'lik artışlar oluşturmaktadır [22].

1.3.2.12. Döküm Kumu ve Peletlemede Bentonitin Kullanımı

Bentonit koloidal özelliği ve plastisitesi nedeniyle dökümde kalıp malzemesi olarak kullanılan kumlara bağlayıcılık özelliği kazandırır. Kalıp kumlarına %2-50 arasında değişik oranlarında bentonit katılır. Bu alanda kullanılan bentonitte aranan en önemli özellik minimum kille yüksek bağlama mukavemeti ve kum kalıplarında yüksek gaz geçirgenliği sağlamasıdır. Türkiye'de döküm kumu nitelikte bentonitler için Türk Standardları Enstitüsünün TS-5360 standardı kullanılmaktadır [12, 23].

1.3.2.13. Sondaj Alanında Bentonitin Kullanımı

Belirli bir viskozite elde edilene kadar su ile karıştırılan bentonit ile elde edilen sondaj çamurunun akış özellikleri, su kaybı ve ağırlığı oldukça önemli parametrelerdir. Bentonit derin kuyu, petrol ve su sondajları sırasında matkap uçlarını ve borularını soğutma ve yağlama görevini yapar ve sondaj kırıntılarının yeryüzüne çıkmasını sağlar. Sondajda kullanılacak bentonit için Türk Standardlar Enstitüsünün TS 977 standardı kullanılmaktadır [22, 24].

1.3.2.14. Çimento Sanayiinde Bentonitin Kullanımı

Çimentoya %1 oranında katılan bentonit, beton ve harçların plastik özelliğini ve çakıl ile kumun homojen dağılımını sağlayıp dayanımını artırır. Madeni yağlarla karıştırılmış bentonit çimentoda dolgu maddesi olarak kullanılır ve su geçirmez.

1.3.2.15. İnşaat Mühendisliğinde Bentonit Kullanımı

İnşaat dalında kullanılan bentonitlerin fiziksel özelliklerinin iyi bilinmesi inşaat mühendislerince önem taşır. Bu alanda kullanılan bentonitin çok ince taneli, plastikliğinin ve tiksotropisinin yüksek olması gerekmektedir. Bentonitin geçirgenliği önleme özelliklerinden yararlanılarak baraj ve gölet inşaatlarında, heyelan önleme yapılarının inşaatında, sızdırmazlık perdesi inşaatında, tünellerin yapımında, kazı şevleri ile bina temellerinin desteklenmesinde ve köprü, üst geçit ayaklarının inşaatında “diyafram duvarları” oluşturmada kullanılmaktadır. Diyafram duvarları, bentonit bulamaçlı duvarlardır. Bentonit bulamacı 30-40 kg bentonit, 80- 350 kg çimento ve 850-900 kg su karışımı ile hazırlanır. Kil çimento bulamaçlarında süspansiyondaki toplam çökelti miktarı hacimsel olarak %4.5'ten fazla olmamalıdır. Plastik viskozitesi 10-20 cp, birim hacim ağırlık 1,03-1,20 gr/cm³ olmalıdır [25].

1.3.2.16. Gıda Sanayiinde Bentonit Kullanımı

Un ve undan yapılan gıdalarda %0,025-1,25 oranlarında karıştırılan bentonit bayatlamayı geciktirici rol oynar. Bira, şarap ve meyve sularının berraklaştırılması dışında bazı sütlere karışmış kanserojen Aflatoksin M1'in süttten uzaklaştırılmasında da bentonit kullanılmaktadır.

1.4. Kil ve Kil minerallerinin İlaç Sanayinde Kullanımı

Minerallerin tıp alanında kullanılması neredeyse insanlık tarihi ile başlar. Kil ve kil mineralleri tarih öncesi devirlerden beri tedavi amaçlı kullanılmıştır. Rönesans döneminde Farmakope ortaya çıktı. Bunlar ilaçların yanısıra minerallerin tıpta kullanılmaları ile ilgili düzenlemeleri içeren yazılı metinlerdi. Bunların ortaya çıkmasıyla birlikte ilk mineralojik sınıflamalar yapıldı. On yedinci yüzyılda ilk bilimsel akademiler kuruldu ve bu akademilerin bir amacı da tıp-farmakoloji konularındaki mineralojik ilerlemeleri kayıt altına almaktı. 18. ve 19. yüzyıllarda kristallografi ve mineralojideki gelişmeler, doğal minerallerin farmakoloji ve kozmetikte kullanılmaları için çok büyük önem taşımıştır.

Kil minerallerinin farmakolojide kullanılması konusunda çalışmalar yapılmış ve farmakope da kil mineralleri ile ilgili ilaç formülasyonları tanımlanmıştır [26, 27]. Farmakolojide kullanılan kil mineralleri şunlardır: Simektit, Poligorskit, kaolinit, ve talk mineralleridir. Bu mineraller ya etken madde yada katkı maddesi olarak kullanılırlar. Bu minerallerin ilaç sanayinde kullanılma nedenleri ise; yüksek alan yoğunluğu, emme kapasiteleri, reolojik özellikleri, kimyasal süre durumları ve hasta için hiçbir durumda zehirli olmama gibi özelliklerdir.

1.4.1. Etken madde olarak kullanımı

Tedavi yöntemine bağlı olarak belirlenen kil mineralini hasta, ağız yoluyla veya lokal olarak alır.

1.4.1.1. Ağız yoluyla alımı

a) *Gastrointestinal koruyucular* : Gastrointestinal koruyucu olarak kullanılan kil mineralleri poligorskit ve kaolinit mineralleridir. Bunların tedavide kullanım nedenleri, yüksek alan yoğunluğu ve emme kapasiteleridir. Bu mineraller, mide ve bağırsak mukozasına yapışarak onları korur ve toksinleri, bakterileri ve hatta virüsleri emerler. Ancak, aynı zamanda bazı enzim ve yararlı elementleri de saf dışı ederler. Bundan dolayı uzun süreli kullanımları ters etki yapabilir. Bu mineraller hastaya tablet, süspansiyon ve toz şeklinde verilir, bazı ortam asitleri tarafından kısmen parçalanabilmesine rağmen, bağırsakta ve sulu ortamlarda çözünmedikleri için dışkı yoluyla vücuttan atılırlar. Genellikle simektit minerali, yüksek alan yoğunluğuna ve emme kapasitesine sahip olmasına rağmen, gastrointestinal koruyucu olarak kullanılmaz, çünkü mide hidroklorik asiti (pH 2) ve/veya bağırsak hidroklorik asiti (pH 6) ile temasa geçtiğinde etkisi yok olur [28, 29].

b) *Ağız Yoluyla Alınan Osmotik Laksatifler:* Bunlar ozmoz yoluyla, ince bağırsak veya kolon-rektum tarafından tahrik edilerek etki ederler. Kullanılan kil minerali sodyum simektit'tir. Mineral mideye alındıktan sonra Na⁺ mide sıvısına karışır ve ince bağırsağa ulaşarak buradaki ozmotik basıncı artırır. Bu koşullar altında kan plazması içerisindeki su bağırsak duvarından akarak ozmotik dengeyi tekrar oluşturur. Bu durumda bağırsak içerisindeki madde hacmi artar ve bağırsak kaslarının düzgün motor hareketi tahrik edilir. Bu etki kolon-rektum da devam eder ve sıvı dışkı üretimi gerçekleşir. Laksatifler genellikle vücuda süspansiyon şeklinde verilir. Na⁺'un %15-20'si emilerek bağırsak duvarından geçer ve kan plazmasına karışır. Daha sonra böbrekler ile veya terleme yoluyla elimine edilir [26, 27, 29,30].

c) *Antidiaretikler:* İshal; dışkı akışkanlığı ve boşaltım hızı tarafından karakterize edilen akut veya kronik patolojik durumdur. Bunun bir çok nedeni vardır; bakteriyal enfeksiyon, gıda zehirlenmesi, bağırsak içi bozulmalar, allerjik durumlar ishale yol açabilir. Tedavi yöntemi; buna sebep olan nedenin elimine edilmesidir .

Ancak akut ishalin tedavi yönteminde, neden araştırılması yanında ishal bulgusunda kontrol altına alınmalıdır [31, 32]. İshal için kullanılan farmakolojik formülasyonların çoğu, ince bağırsaktan kolon rektuma geçen sıvı miktarını azaltmaya yöneliktir. Bu amaçla suyu emici minerallerin kullanılması önerilir. Eğer sindirim sisteminde aşırı gaz varsa yine emici mineraller tavsiye edilir. İshale karşı kullanılan kil mineralleri; yüksek su emme kapasitesine sahip olan kaolinit ve paligorskittir. Bu mineraller ağız yoluyla, tablet veya toz halinde vücuda alınır. Boşaltım tamamıyla dışkı yolu ile olmaktadır [22].

1.4.1.2. Lokal uygulamaları

Farmakolojik formülasyonlar: Lokal olarak, vücudun dış yüzeyinde sınırlı bölgeye sürülerek dermatolojik koruyucu ve kozmetik amaçlı kullanılırlar .

Dermatolojik koruyucular: Dermatolojik koruyucular genellikle toz, krem ve merhem şeklinde olup, deriyi dış ajanlardan, deriden çıkan ajanlardan ve deriden akan salgılardan korurlar. Dermatolojik koruyucu olarak kullanılan kil mineralleri; kaolinit, talk ve simektit'tir. Bu mineraller yüksek emiş gücüne sahiptirler. Deriyi bir film şeklinde kaplayarak dışarıdan gelecek olan fiziksel ve kimyasal ajanlara karşı deriyi mekanik olarak korurlar. Ayrıca deri salgılarını emerek temiz bir yüzey meydana getirirler. Böylece deride bakteri gelişimini engellerler. Paligorskit minerali dermatolojide pratik olarak kullanılmaz. Bazı bilim adamları bu mineralin toksik ve tehlikeli olmadığını belirtmelerine rağmen, solunduğunda kanserojenin etkisi olma ihtimali vardır [28, 29, 33].

Kozmetikler: Kil minerallerinin; yağlar, toksinler gibi deriye yapışan maddeleri emme kapasiteleri çok yüksek olduğundan dolayı kozmetiklerde ve sterilizasyon ile yüz maskelerinde etken madde olarak kullanılırlar. Bu yüzden apse, akne ve ülser gibi inflamatuvar durumlarda kullanılması tavsiye edilir. Ayrıca, krem, toz veya emülsiyon formlarında, terlemeyi önleme amacıyla ve kozmetik amaçla kullanılırlar. Kil minerallerinden kaolinit, simektit, talk ve poligorskit mineralleri kozmetikte kullanılır, fakat son iki mineralin sadece sulu formulasyonlarda (kremler, emülsiyonlar vs.) kullanılması önerilir.

1.4.2. Katkı Maddesi Olarak Kullanılması

Bazı farmakolojik formülasyonlar da kullanılan katkı maddelerinin amacı; ilacın, tat, koku ve renk gibi organoleptik veya yoğunluk gibi fiziksel-kimyasal karakteristiklerini sağlamak, farmakolojik formülasyonların hazırlanmasına yardımcı olmak, tablet, kapsül vb. şekillerde ağız yolu ile alındığında çözünmesini sağlamaktır. Katkı maddesi olarak kullanılan kil mineralleri; poligorskit, simektit, kaolinit ve talk mineralleridir [34] bu mineraller aşağıda belirtilen durumlarda kullanılırlar.

- a) Tabletlerin üretiminde kolaylık sağlamak amacıyla yağlayıcı malzeme olarak (talk),
- b) Sulu ortamda hacimsel olarak artma özelliklerinden dolayı çözünme ajanı olarak (simektit),
- c) İlaç mideye ulaştığında lifleri dağıtması kimliğiyle (poligorskit),
- d) Kozmetik maddeler için uzun süreli korunum sağlamak amacıyla (poligorskit, kaolinit, simektit, talk),
- e) Kolloidal özelliklerinden dolayı emülsiyon olarak polar jel ve kalınlaştırıcı olarak (poligorskit, simektit),
- f) Dağılımı zor olan farmakolojik formulasyonlarda çökelmenin engellenmesi amacıyla (poligorskit, simektit) kullanılırlar.

Katkı maddesi olarak kullanılan kil mineralleri etken madde ile etkileşime girmektedir [31, 32]. Bu reaksiyon ya farmakolojik formülasyonun kendisinde veya gastrointestinal süreçte meydana gelir. Katkı maddesi olarak kullanılan kil mineralleri ilacın çözünmesi ve süre durumu gibi iki önemli konuda ilaca etki ederler.

Çözünme işlemine etkileri: Katkı maddeleri ilacın çözünmesini geciktirerek, ilacın emilme ve kana karışma seviyesini azaltabilir. Bu durum; ilaç seviyesinin yavaş şekilde

artması gereken durumlarda faydalı olabilmektedir. Bu duruma örnek olarak klindamisin'in montmorillonit ile absorpsiyonunun ilacın etki süresini uzattığının tespit edilmesini verebiliriz [35]. Kil mineralleri ile birlikte verilen ilaçların çözülme işleminin gecikmesi; ağız yoluyla alındığında bağırsak sıvısındaki ve lokal olarak uygulandığında derideki, iyonik kuvvetlerin artması ile sağlanır. Bundan dolayı talk ve kaolinit gibi mineraller dermatolojik koruyucular ve emiciler olarak kullanılır. Mineral ile ilaç arasındaki çözünmenin diğer bir avantajı da suya dirençli, güneşten koruyucu özellik göstermesidir. Sepiyolit ve simektit karışımı organik bileşikler ultraviyole radyasyonunu emerler [36, 37]. Emme/çözünme ile ilgili yapılan araştırmalarda, emme seviyesi yüksek olduğunda ultraviyole radyasyon emme kapasitesinin ilaç seviyesinin az olduğu durumlarda dahi yüksek olduğu kanıtlanmıştır [26].

İlaç çözünmesine etkileri: Katkı maddesi olarak kullanılan mineral, ilacın çözünmesini hızlandırarak tedavi etkisini azaltabilir. Bir antinflamatuar ajan olarak kullanılan deksametazonun, paligorskit ve sepiyolit ile bir arada bulunduğu çözünümü daha çabuk olur. Çünkü paligorskit içerisinde bulunan demir, degradasyon reaksiyonunda bir katalizör olarak rol oynar. Kil mineralleri aynı farmakolojik formülasyon içinde değil de sadece ortamda bulunduğu takdirde de degradasyon işlemine katılabilirler. Mineral yüzeyleri negatif yük taşırlar ve midede proton emerler. Proton kaybeden ilaç daha çabuk çözünür. Montmorillonit olan bir ortamda digoksin ilacının hidrolizi daha hızlıdır. Digoksin pH 2 de bir saate %20 çözülürken montmorillonit ortamında aynı sürede tamamen çözülür [38].

Kil Minerallerinin kaplıcalarda ve çamur banyosunda kullanılmaları: Kil mineralleri kaplıcalarda yaygın şekilde kullanılırlar. Bunlar su (jeoterapi), deniz suyu, tuzlu göl suyu, mineral suyu veya parafin ile karıştırılarak hazırlanır (peloterapi) . En çok kullanılan kil mineralleri simektit ve koalinit olup, illit ve paligorskit mineralleri de kullanılır. Bu mineraller ya tek başına veya bir çok kil minerali bir arada kullanılarak çamur oluşturulur. Bazen bu çamurlara kalsit, kuvars, feldspat gibi eser elementler katılır. Bu minerallerin kullanılmasının yararları; absorpsiyon adsorpsiyon kapasiteleri, yüksek katyon değişim kapasiteleri, plastik özellikleri, reolojik özellikleri, tane boyutları ve soğutma indeksleridir [34, 39, 40].

Jeoterapi: Jeoterapi bir veya birden fazla kil mineralinin su ile karıştırılıp direkt olarak deriye bir santimetre kalınlığında uygulanmasıdır. Tedavi edilecek bölgeye göre uygulama yakı veya çamur banyosu şeklindedir. Her iki yöntem de dermatolojik

hastalıkların (apse, akne, ülser, abse, sebore gibi), kronik romatolojik inflamasyonların ve spor travmalarının tedavisinde kullanılmaktadır [34].

Yakı: Vücudun küçük bir bölümüne çamur sürüldüğünde kullanılır. Akut patolojilerde (iltihaplı veya tıkanmış/şişmiş) çamurun ısısı, vücut ısısından daha düşük olmalıdır (soğuk çamur). Bu durumda kil- su karışımı soğuk bir alan oluşturur ve bu bölgedeki ısıyı çok iyi bir şekilde ileterek inflamasyonu engelleyen maddeler gibi etki eder. Karışım sıvı birikmesi durumunda soğuk, kronik eklem hastalıklarının tedavisinde soğumaya bırakılmadan, sıcak şekilde uygulanır [34].

Çamur banyoları: tedavi alanının çok büyük olması durumunda kullanılır. Uygulamada vücudun bir bölümü veya tüm vücut çamurla kaplanır. Uygulama sıcaklığı tedavinin şekline bağlıdır [26].

Peloterapi: Uluslararası Medikal Hidroloji Topluluğu, *peloid* terimini, tedavi amacıyla kullanılan jeolojik etkisi (kil mineralleri vb.) ve biyolojik etkisi (humus vb.) olan ve doğal olarak deniz suyu, tuzlu su, göl suyu veya minero-medisinal su (likit faz) ile organik ve inorganik madde (katı faz) içeren karışım diye tanımlamaktadır. Bu karışımın yakı veya banyo şekliyle tedavi yöntemine de peloterapi denir [26, 27]. Peloid; bir terapi ajanı olarak inorganik (kil mineralleri) maddelerin maden tuzu suyu (sülfürlüler, sülfatlar, kloritler, sodyum bromit, vs.) ile hazırlanmasıyla elde edilir. Bu işlem süresince kil minerallerinin bazı özellikleri değişime uğrarlar. Örneğin, plastisiteleri, emme kapasiteleri ve soğuma indeksleri artarken, tane boyutları azalır [28]. Peloterapide genellikle karışım sıcak (40-45 °C) ve 20-30 dakika süresince 1-2 cm kalınlığında uygulanır. Uygulamanın üstü, geçirmezlik sağlayan bir malzeme ile kaplanır, böylelikle karışımın sıcaklığı korunmuş olur. Uygulama başladıktan 10 dakika sonra ısı iletim ve konveksiyon yoluyla vücudun iç kısmına ulaşır. Peloidlerin uygulanmasıyla tedavi olan bölgede sıcaklık duyusu gelişerek, damar genişlemesi, terleme, kardiyak ve solunum hızında uyarılma meydana gelir. Eğer tedavi daha büyük alana uygulanıyorsa bu etkiler de daha fazla olur. Sonuç olarak peloidlerin genel olarak; stimulator, antiflojistik, analjezik etkileri vardır. Eklem ve diz hastalıklarında, kırılmalar, dislokasyonlar, vaskülopatiler ve dermatolojik hastalıklar için önerilmektedirler [27].

Paramudlar: Parafin ile kil minerallerinin karışımıdır. Plak veya blok şeklinde elde edilirler ve bir hastadan diğerine kullanılırlar. Uygulama sıcak (40-45°C) olarak yaklaşık 1-5 cm kalınlığında ve 20-30 dakika şeklindedir. Paramudların tedavide kullanım amaçları peloidler ile aynıdır [34].

Estetik Tıpta Kil Minerallerinin Kullanılması: Kil mineralleri estetik tıpta; kozmetik ürünlerde etken madde veya katkı maddesi olarak, jeoterapide, peloterapide ve paramudlarda kullanılırlar [34]. Jeoterapi başlıca yüz tedavilerinde kullanılır. Kaolinit veya simektit mineralleri su ile karıştırılıp soğuk olarak direkt deri üzerine uygulanır. Siyah noktalar, benekler, akne ve sebore gibi dermatolojik hastalıkların tedavisinde bu karışımların sıcak yüz maskeleri şeklinde uygulamaları önerilmektedir. Paramudlar deriyi nemlendirmek için kullanılır. Paramudların geçirmezlik özelliklerinden dolayı terlemenin buharlaşmasını engellerler. Bu terleme epidermin üst tabakasını ıslatarak nemlenmesini sağlar. Paramud uygulamasından sonra deri hiperporos duruma dönüşür, bu da kozmetik ürünlerin cilt tarafından daha kolay emilişini sağlayarak epidermin daha derin tabakalarına ulaşımını sağlar [28, 31, 35].

Sonuç olarak; kil mineralleri tedavi amacıyla farmakolojik formülasyonlarda, kaplıca-çamur tedavisinde ve estetik tıp alanında kullanılarak insan sağlığına faydalı olmaktadır. Kil mineralleri farmakolojik formülasyonlarda; yüksek alan yoğunluğu ve emme kapasitelerine sahip oldukları, reolojik, kimyasal süre durumlar ve zehirli olmama gibi özelliklerinden dolayı, etken madde olarak ağız yoluyla (gastrointestinal koruyucular, ozmotik oral laksativler, antidiaretikler) veya lokal olarak (dermatolojik koruyucular, kozmetikler) ve katkı maddesi olarak kullanılırlar. Kil mineralleri katkı maddesi olarak kullanıldıklarında ilaç ile mineral arasındaki etkileşim hem çözünme esnasında hemde dağılma esnasında etken maddelerin biyolojisini etkilemektedirler. Kaplıca-çamur tedavisinde ve estetik tıpta; jeoterapi, peloterapi ve paramudlar olarak kil minerallerinin kullanılmasının nedeni, yüksek absorpsiyon/adsorpsiyon kapasitelerine sahip olmaları, plastik özellikleri, katyon değişim kapasiteleri, reolojik özellikleri ve hastalar için toksik olmayışlarıdır.

1.5. Naproksen

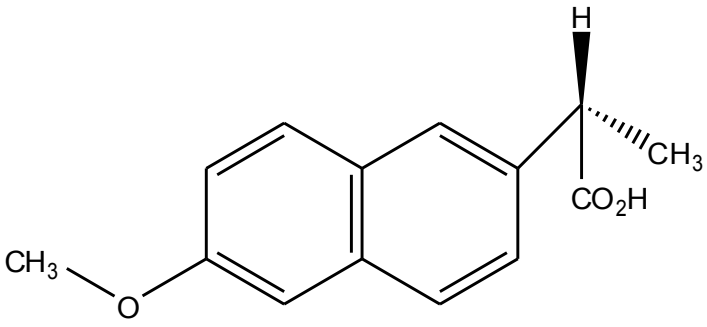
Naproksen ([(d)-2-(6-metoksi-2-naftil) propiyonik asit]) Nsaii'ların arilasetik asit ailesinin bir üyesidir. Beyaz kristalize bir madde olan naproksenin moleküler ağırlığı 230.2628 g/mol' dür. Kokusuzdur. Ayrıca naproksen lipid çözüdür; pratik anlamda düşük pH (pH 4'ten düşük) seviyesindeki suda çözünmez. pH seviyesi 6 veya daha yüksek olan suda çözünebilir. Erime noktası 153 °C'dır. Naproksen molekülünün yapısal özellikleri Tablo 3' de verilmiştir.

Naproksen bir non-steroidal anti-enflamatuvar ilaçtır (NSAİİ). Genellikle sodyum

tuzu *naproksen sodyum*, olarak da kullanılır. Naproksen sodyum, gastrointestinal yoldan daha hızlıca emilir. Hafiften orta seviyeye kadarki ağrı, ateş, enflamasyon ve osteoartrit, romatoid artrit, psoriyatik artrit, gut, yaralanma, aybaşı krampları ve tendinit gibi durumların yol açtığı sertliklerin tedavisinde kullanılır. Ayrıca birincil dismenore tedavisinde de kullanılmaktadır. Vücutta ağrı ve enflamasyona neden olan hormonları azaltarak çalışır.

Her ne kadar diğer Nsai'lara oranla daha büyük bir dozaja ihtiyaç duysa da naproksen albumine kuvvetlice bağlanır ve böylece diğer ilaçlara oranla kanda daha uzun bir yarılanma süresine sahiptir.

Tablo 3. Naproksen molekülünün yapısal özellikleri.

Açık Formülü	Kapalı Formül	E.N (°C)
	C ₁₄ H ₁₄ O ₃	152-154

1.6. Adsorpsiyon

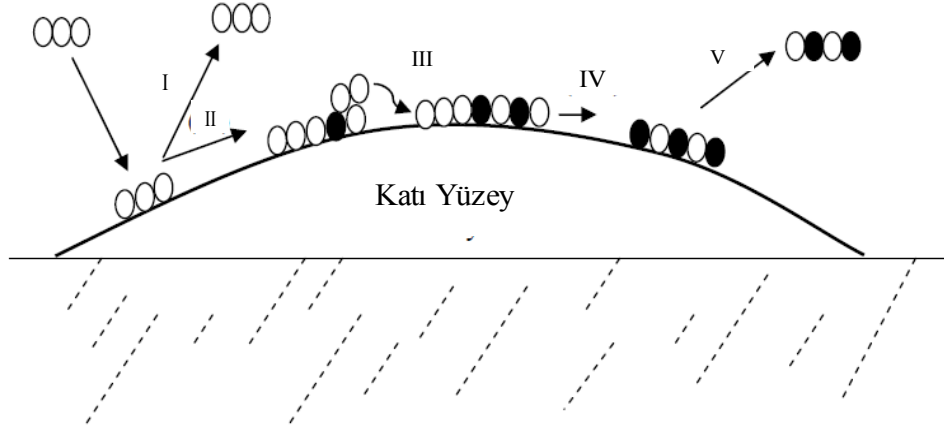
Sabit basınçta gaz, sıvı veya çözülmüş maddelerin aktiflenmiş bir katı ile etkileşimi sonucunda katı ile etkileşen maddenin hacminin azaldığı, sabit hacimde tutulduğunda ise basıncının düştüğü gözlenir. Bu durumda moleküllerin bir kısmı katı tarafından tutulur. Bu olay akışkan fazda çözülmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorbent yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüzeyde tutunma olayıdır. Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözülmüş maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözülmüş maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir. Gaz sıvı ya da çözülmüş madde moleküllerinin katı içine girmesi olayına “adsorpsiyon (soğurma)”, katı yüzey üzerinde tutunması olayına ise

“adsorpsiyon (yüze tutunma)” denir. Adsorpsiyon ve adsorpsiyon olayları aynı anda gerçekleşiyor ise bu kez “sorpsiyon” olayından söz edilir. Molekülleri tutan yüzeye “adsorplayıcı” (adsorbent) ve yüzeyde tutunan moleküllere ise “adsorplanan” adı verilir. Adsorplanan ve adsorbandan oluşan heterojen karışıma ise “adsorpsiyon sistemi” denilmektedir. Adsorplayıcının yüzeyine tutunan gaz veya buhar moleküllerinin, adsorpsiyona yol açan etken ortadan kalkınca, yüzeyden ayrılması olayına da “desorpsiyon” denir [41]. Adsorpsiyon, sıvı ya da gaz fazında çözülmüş halde bulunan maddelerin katı bir yüzey üzerinde yüzey gerilimini düşürmek amacıyla kimyasal ve fiziksel kuvvetlerle tutulmaları işlemi olarak da tanımlanabilir.

Herhangi bir katı örgüsü içindeki atom veya moleküller aralarındaki fiziksel ve kimyasal etkileşimlerden dolayı kuvvetli iyonik bağlar ve zayıf Van der Waals çekim kuvvetleri arasında değişen bağlayıcı kuvvetlerin etkisi altında birarada dururlar. Katı örgünün iç kısımlarında bulunan bir molekül diğerleri tarafından tamamen çevrilmiş olduğundan çekim kuvvetleri her yönde dengelenmiştir. Ancak yüzeydeki kuvvetlerin bir kısmı serbest halde bulunmaktadır. Bu doymamış kuvvetler yüzey gerilimine yol açarlar. Katı yüzeyinden dışarı doğru uzanmış kuvvetler çevrelerindeki sıvı veya gaz içindeki moleküllerin çevreye yaydıkları çekim kuvvetleri ile birleşip, kombine çekim dalgaları ve adsorpsiyon şiddetini doğururlar. Daha güçlü çekim kuvvetlerine sahip bir molekül diğerlerine kıyasla tercihli olarak tutulur ve adsorpsiyon oluşarak katı yüzeyinde dengesiz olan kuvvetlerin bir kısmı doyurularak yüzey gerilimi düşer [42].

Adsorpsiyon olayının sebebi, adsorplayıcı katının sınır yüzeyindeki moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasıdır. Katı yüzeydeki iyonların dengelenmemiş kuvvetleri tarafından çözültide çözülmüş maddeler katı yüzeyine doğru çekilecek ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olacaktır. Böylece çözültide çözülmüş maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşecektir. Aynı adsorplayıcı, bazı gazları adsorpladığı halde bazılarını hiç adsorplamayacaktır. Bu durum adsorpsiyon olayının seçimli olduğunu gösterir. Belli miktardaki gazın katı tarafından adsorpsiyonunda, gaz veya katı yüzeyi yanında ortamın sıcaklığı ve gaz basıncı da etkilidir. Adsorpsiyon olayı oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşir. Adsorplayıcının doygunluğa yaklaşması oranında adsorpsiyon hızı da azalır [43, 44].

Gaz moleküllerinin katı yüzeyi ile çarpışması sonucu gerçekleşen başlıca olaylar Şekil 8' de görülmektedir.



Şekil 8. Gaz moleküllerinin katı yüzeyi ile çarpışmasının ardından gerçekleşen başlıca olaylar.

- (i) Yüzeğe çarpan molekül enerjisini kısmen kaybeder ve yüzeyi terkedebilir.
- (ii) Molekül yüzeye tutunabilir. Bu safhada, a) Fiziksel tutunma denilen tutunma çeşidi gerçekleşebilir. Bu tutunma türünde molekülle katı atomları arasında van der Waals etkileşimleri söz konusudur ve bu olay sonucu 20 kJmol^{-1} civarında bir enerji açığa çıkar. b) Kimyasal tutunma denilen tutunma tarzında ise yüzey atomları ile gaz molekülleri arasında elektron alış-verişi olması neticesinde yaklaşık 200 kJmol^{-1} lük kimyasal bağ enerjisi mertebesinde bir enerji salınır ve bir kimyasal bağ oluşur.
- (iii) Molekül yüzeyde difüzyona uğrayabilir.
- (iv) Yüzey reaksiyonu oluşabilir. Reaksiyon yüzeye gelen molekülle ya da yüzeye önceden tutunmuş diğer türlerle ilgili olabilir.
- (v) Kimyasal olarak tutunmuş türler çeşitli etkiler sonucu yüzeyden koparak serbest hale geçebilir. Yüzeye tutunan türler aynen uzaklaşabileceği gibi, bir kimyasal reaksiyon neticesinde yüzeyde oluşan yeni türler de uzaklaşabilir.

1.6.1. Adsorpsiyon türleri

Gözenekli yapıya sahip olan bazı katıların iç yüzey alanları, dış yüzey alanlarından daha büyüktür. Katının iç yüzeyindeki adsorpsiyon, dış yüzeyindeki gibi kolay gerçekleşmez. Gaz molekülleri katının iç yüzeyine yerleşirken, aynı zamanda katının atom, molekül veya iyonları ile etkileşir. Bu etkileşmeler sonucunda iç yüzeydeki “kapiler kondenzasyon” adı verilen yoğunlaşma gerçekleşir. Atom, molekül veya iyon şeklinde

olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında meydana gelen etkileşme zayıf Van der Waals çekim kuvvetleri ile oluşursa bu tür adsorpsiyona “fiziksel adsorpsiyon” veya “Van der Waals adsorpsiyonu” denir. Eğer gaz ile katı arasında kuvvetli bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ varsa bu tür bir adsorpsiyona “kimyasal adsorpsiyon” veya “aktiflenmiş adsorpsiyon” adı verilir [45]. Özellikle 1980’den sonra bir taşıyıcı üzerinde tutulan mikroorganizmalar tarafından çeşitli iyonların tutulmaları önem kazanmaya başlamış ve bu tür olaylarda “biyolojik adsorpsiyon (biyosorpsiyon)” olarak tanımlanmıştır [41]. Çözünmüş parçacıklar ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak dört tip adsorpsiyon tanımlanmaktadır. Bunlar; fiziksel, kimyasal, iyonik ve biyolojik adsorpsiyondur.

1.6.2. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısısı ile karakterize edilmekte ve denge çok kolay bir şekilde kurulmaktadır. Yeni kimyasal bağların oluşumundan daha çok, sürekli dipol, zorlanmış dipol ve kuadropol etkileşmelerini içeren moleküller arası kuvvetler yardımıyla olan fiziksel adsorpsiyon, Van der Waals kuvvetlerini içermektedir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyona “Van der Waals adsorpsiyonu” da denilmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşmekte ve adsorplanan madde adsorban yüzeyini işgal etme eğilimindedir. Ancak bu eğilim desorpsiyon ile engellenmektedir. Her adsorplanan madde miktarı için, çevredeki buharlaşma ve yoğunlaşma arasındaki dengeye benzer bir adsorpsiyon denge durumundan söz etmek mümkündür. Her sıcaklık için bir adsorpsiyon denge durumu vardır ve sıcaklık artışı ile adsorpsiyon azalmaktadır. Öyle ki, kritik sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon önemini yitirmektedir.

Fiziksel adsorpsiyon, karışımlardaki bileşenlerin bir fazdan diğer faza aktarılmasında; adsorbanların yüzey alanını, gözenek büyüklüğünü, gözeneklerin dağılımını belirlemede ve heterojen katalizli reaksiyonlarda önem kazanmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon ısısı düşük olup, çoğu gazlarda sıvılaşma ısısı düzeyindedir. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon çok hızlı gerçekleştiğinden hız, moleküllerin yüzeye aktarım hızı ile denetlenmektedir [41].

1.6.3. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorban ile adsorplanan arasındaki elektron aktarımıyla gerçekleşen ve adsorban-adsorplanan arasında kimyasal bağların oluştuğu adsorpsiyondur. Bu sırada açığa çıkan aktivasyon enerjisi $40\text{--}200\text{ kJ mol}^{-1}$ 'dir. Ayrıca bu tip adsorpsiyon genellikle oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiği yaklaşık 200°C 'nin üstündeki sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi, kimyasal bağları kırabilecek veya yeni bağ oluşturabilecek büyüklüktedir. Kimyasal adsorpsiyon “aktiflenmiş adsorpsiyon” olarak da adlandırılmaktadır.

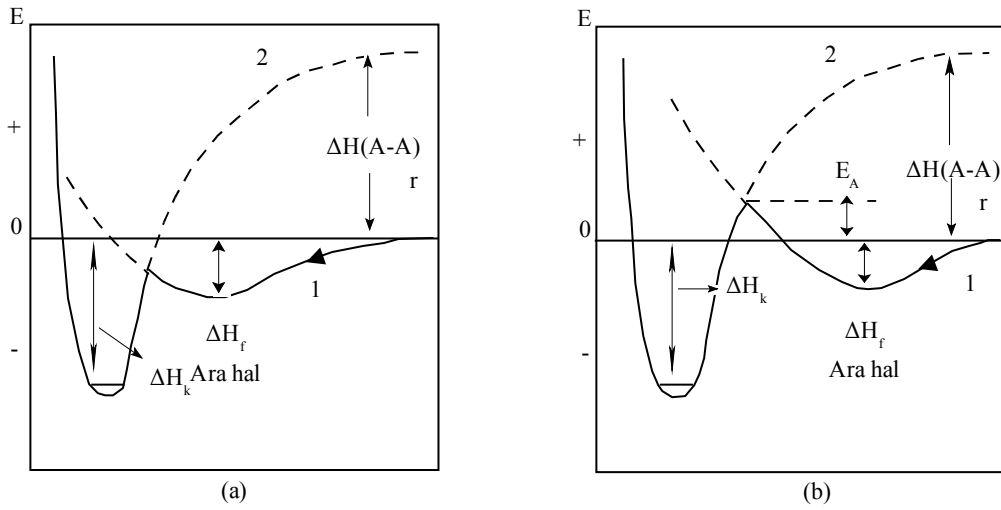
Kimyasal adsorpsiyon ekzotermik (ısıveren) bir süreç olarak bilinmektedir. Buna karşın, kimyasal desorpsiyonda bir molekül ayrıştığında ve molekülün ayrışma enerjisi yüzeyde olan bağların oluşum enerjisinden büyük olduğunda süreç endotermik olabilmektedir.

Kimyasal adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi kimyasal reaksiyon ısısı düzeyindedir. Adsorplanmış tabaka monomoleküler kalınlıktadır. Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür. Çünkü kimyasal adsorpsiyon süreçleri belirli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edilmekte ve bu yüzden ancak belirli bir minimum sıcaklık üzerindeki sıcaklıklarda reaksiyon hızla olmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon maddenin kaynama noktasının hatta kritik sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda da gerçekleşebilmektedir [41].

Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilmektedir. Diğer taraftan çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde, kimyasal adsorpsiyonlar ise genellikle tersinmez bir süreçte ilerlemektedir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan moleküller adsorbana büyük kimyasal bağlarla çok sıkı bir şekilde bağlanmakta ve adsorbanın yüzeyinde hareket edememektedirler. Buna “lokalize adsorpsiyon” denilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon hem lokalize hem de lokalize olmayan adsorpsiyon şeklinde gerçekleşebilmektedir. Ancak fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinde hareket etmesi için belirli bir potansiyel engelini aşması gerekmektedir.

Bir molekülün potansiyel enerjisinin katı yüzeyine olan uzaklık ile değişimi Şekil 9'a ve Şekil 9'b de verilmiştir. Molekül yüzeye doğru yaklaşırken önce fiziksel tutunmanın gerçekleştiği bir ara hal oluşurken açığa çıkan ısı ΔH_f fiziksel tutunma ısısına eşittir. Fiziksel olarak tutunan moleküller yüzeye daha da yaklaşarak kimyasal olarak

tutunan türlere dönüşürken potansiyel enerji de büyük ölçüde düşer. Şekil 9'a daki aktifleşme enerjisinin gerekmediği bir kimyasal tutunma, Şekil 9'b de ise E_a kadar bir eşik enerjisinin gerekli olduğu kimyasal tutunma için eğriler verilmiştir. Kimyasal tutunma ısı ΔH_k ile temsil edilmiştir. Kimyasal tutunma sırasında molekül parçalanarak katı yüzeyi ile tepkimeye girmektedir. Şekil 9'a ve Şekil 9'b deki 1 yolu izlenerek gözlenen kimyasal tutunma, 2 yolu izlenerek de gerçekleşebilir. Fakat 2 yolunun izlenmesi için tutunan bir A_2 molekülü yüzeye temas etmeden önce $A_2 \rightarrow 2A$ reaksiyonuna göre ayrışmalıdır [103].



Şekil 9. Fiziksel ve kimyasal tutunma olaylarının potansiyel enerji eğrileri.

a) Aktiflenmemiş kimyasal tutunma b) Aktiflenmiş kimyasal tutunma.

1.6.4. İyonik adsorpsiyon

Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunması, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkin olması ile açıklanır. Belirli katılar ve elektrolit bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimine “iyon değişimi” adı verilir. İyon değişimi olayı adsorpsiyondan daha kompleks olsa da genel yöntemler ve elde edilen sonuçlar çok benzerdir [44].

1.6.5. Biyolojik adsorpsiyon (Biyosorpsiyon)

Atıksudan metal iyonları arıtımı için bakteri kullanımı önceden beri uygulanan yöntemler arasındadır. Atıksu işlemlerinde bakteri tarafından ağır metal arıtımında, fizikokimyasal adsorpsiyon, kompleks oluşumu, çökme ve biyolojik aktivasyon gibi dört mekanizmanın geçerli olduğu ileri sürülmüştür. Yapılan çalışmalarda granül aktif karbon filtrelerinde önemli miktarda bakterinin biriktiği ve bunun sonucunda biyodegradasyon

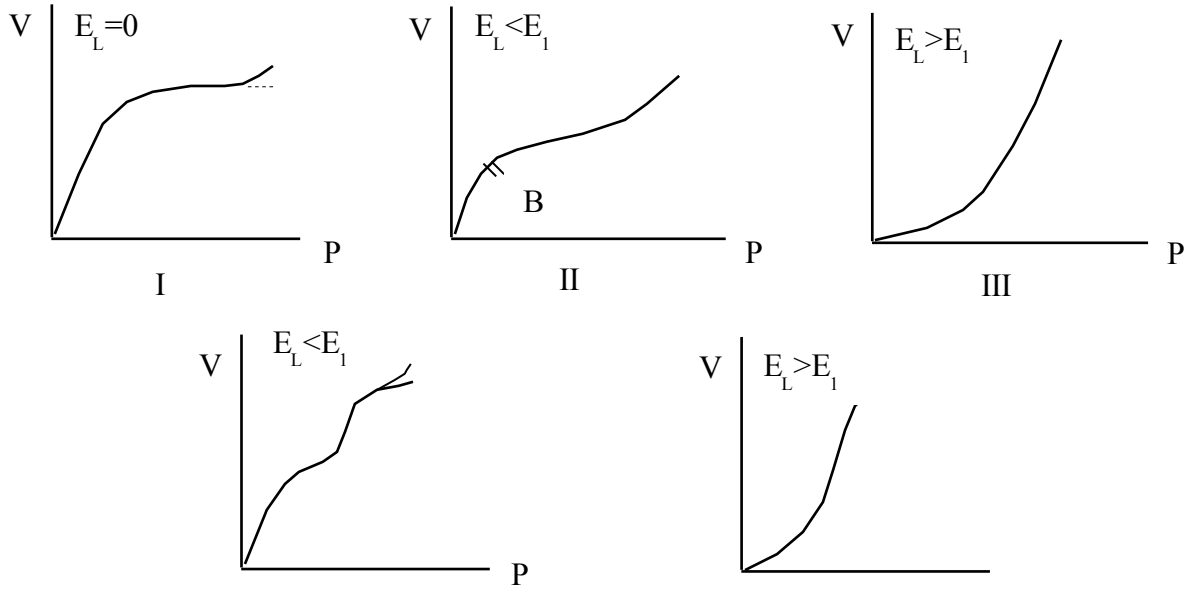
işleminin gerçekleştiği belirtilmektedir. Bir taşıyıcı üzerindeki mikroorganizmalar tarafından çözeltideki anyon ve katyonların tutulması ve biyolojik degradasyonun gerçekleşmesi “biyolojik adsorpsiyon (biyosorpsiyon)” olarak tanımlanmaktadır. Son yıllarda önem kazanan biyolojik adsorpsiyon işleminin mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Biyolojik adsorpsiyonda, bir inert madde üzerinde mikroorganizmanın taşınmasına bağlı olarak hem fiziksel adsorpsiyon hem de biyolojik degradasyon birlikte gerçekleşmektedir. İntert madde üzerinde mikroorganizmanın taşınması adsorpsiyonu hızlandırmakta ve işlemin sürekliliğini sağlamaktadır. İntert maddeler, adsorplama sırasında taşınan mikroorganizmayı toksik maddelerin etkisinden korurken, ayrıca toksik maddenin biyodegradasyonu için gerekli ortamı da sağlamaktadırlar [46].

1.7. Adsorpsiyon izotermelerinin sınıflandırılması

Düşük veya yüksek doluluk kesrine, tek veya çok tabakalı adsorpsiyona bağlı olarak uygun adsorpsiyon izotermeleri seçilebilir. Adsorpsiyon izotermelerinin büyük bir çoğunluğu beş ana sınıfta incelenebilir (Şekil 10).

I. tip izoterm Langmuir izotermidir. Çok ince ve gözenekli yapıda olan bir katıdaki fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon izotermeleri yaklaşık bu biçimdedir. Tek tabaka adsorpsiyonunu gösterir. Kimyasal adsorpsiyon da bu tür izoterme uymaktadır. Diğer izotermeler çok tabaka adsorpsiyonunu gösterir.

II. tip izoterm çok tabakalı BET adsorpsiyonunu gösterir. S biçiminde (sigmoid) izotermidir. İlk tabakadaki adsorpsiyon ısı E_1 'dir. Diğer tabakalardaki adsorpsiyon ısıları E_L , yoğunlaşma ısısına eşittirler ($E_1=E_2=...=E_L$). B noktasına kadar olan adsorpsiyon tek tabakalıdır. BET kuramına göre ilk tabaka dışındaki bütün tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır. İlk tabaka dolmadan ikinci tabaka biraz dolmaktadır. Ancak tek tabaka kapasitesi bu izotermden hesaplanabilir.



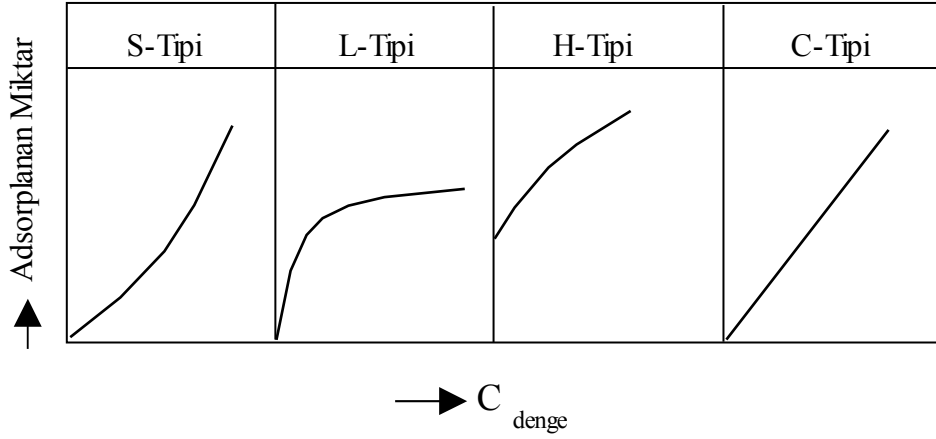
Şekil 10. Başlıca adsorpsiyon izoterm türlerinin gösterimi.

III. tip izoterm adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısına eşit veya daha düşük olduğu hallerde görülen ve az karşılaşılan bir adsorpsiyon izotermidir. Diferansiyel adsorpsiyon ısısının negatif veya pozitif olmasına bağlı olarak çok tabakalı adsorpsiyon Tip II ve Tip III izotermi verir.

IV. tür izoterm birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermidir. Genellikle mikro ve mezogözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Adsorplanan moleküller arasında nispeten zayıf etkileşimler olduğunda bu tür izotermelere rastlanır.

V. tür izoterm birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyonları yansıtmaktadır. Böyle bir sistemde gaz molekülleri başlangıçta yavaş adsorplanırken adsorplanmış ve serbest gaz molekülleri arasındaki etkileşme ile birlikte adsorpsiyon hızında artış gözlenir.

Bunlara ilaveten sıvı-katı ara-yüzeyinde adsorplanan madde miktarı konsantrasyon değişiminin ölçümü ile belirlenebilir. Bu işlem yapılırken a) adsorplayıcı-adsorplanan etkileşimi, b) adsorpsiyon hızı, c) adsorpsiyon izotermi türü, d) tek tabakalı veya çok tabakalı adsorpsiyon, e) adsorplanan moleküllerin geometrisi f) sıcaklık, çözücü bileşimi ve pH gibi çevresel faktörler göz önüne alınmalıdır. Katı-buhar ara yüzeyine benzer şekilde sıvı-katı ara-yüzey adsorpsiyon izotermi başlıca dört ana grupta toplanabilir [47]. (Şekil 11)



Şekil 11. Sıvı-katı ara yüzey adsorpsiyon izotermi.

S-Tipi Adsorpsiyon İzotermi: Çözücünün kuvvetli bir şekilde adsorplandığı, adsorplanmış tabaka içinde moleküller arası kuvvetli bir etkileşmenin varlığında ve adsorblayıcının tek fonksiyonlu olmasında ortaya çıkar.

L-Tipi Adsorpsiyon İzotermi: Langmuir tipi izotermdir. Çözücü ile çözünen arasında kuvvetli bir yarışmanın olmadığı durumlarda ortaya çıkar.

H-Tipi Adsorpsiyon İzotermi: Ordinat üzerinde bir noktadan başlayıp, adsorblayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvetli ilgiden, özellikle kemisorpsiyondan dolayı ortaya çıkar.

C-Tipi Adsorpsiyon İzotermi: Bu durumda adsorplanan maddenin, çözücü ile katı faz arasındaki dağılımı sabittir.

1.8. Adsorpsiyonu Etkileyen Etmenler

pH, adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden birisidir. Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorblanabilirler. Bu yüzden diğer iyonların adsorpsiyon düzeyleri sulu çözeltinin pH'ından etkilenir. Asidik ve bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler. Ayrıca, adsorpsiyon pH'ı sadece solüsyondaki iyonların durumunu değil, adsorblayıcının yüzey özelliklerini (yüzey elektriksel yükünü ve yüzeydeki fonksiyonel grupların serbest hale geçmesini) de etkiler.

Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren (ekzotermik) bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesi artar. Fiziksel adsorpsiyonda açığa çıkan ısı genellikle yoğuşma veya kristalizasyon ısısı mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde olur. Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon kapasitesi adsorblayıcının spesifik yüzey alanı ile

orantılıdır. Adsorblayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının büyük ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır. Bu nedenle yüzey alanını arttırmak için genellikle asit veya bazlarla yüzey aktifleştirme işlemi uygulanır. Adsorblanan maddenin zerrecik hacmi, çözücüye karşı elektron ilgisi ve polaritesi (yükü) adsorpsiyon üzerinde etkilidir. Mikro gözenekli katıların gözeneklerinin, adsorblanan madde moleküllerini alamayacak kadar küçük olması halinde adsorpsiyon etkinliği azalır.

Adsorblanacak maddenin çözünürlüğü de adsorpsiyon kapasitesini etkiler. Adsorblanacak maddenin çözünürlüğünün büyük olması adsorbat-çözücü bağının kuvvetli olması anlamına gelir. Bu durum da adsorpsiyon kapasitesinde düşüğe neden olur. Adsorpsiyon hızı akışkan ortamın karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da gözenek difüzyonu ile kontrol edilir. Düşük karıştırma hızlarında adsorblayıcı etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacağından film difüzyon hızı, adsorpsiyon hızını sınırlandıran faktör haline gelir. Sistemde yeterli karışım sağlandığında ise adsorpsiyon hızını sınırlandıran faktör gözenek difüzyonu olur [48].

1.9. Adsorpsiyon izotermi

Adsorblayıcı üzerinde sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarına gaz veya buhar fazında denge basıncına, çözültide ise denge derişimine bağlayan bağıntılara *adsorpsiyon izotermi* denir.

1.9.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi başlıca şu kabuller üzerinde kurulmuştur.

a) Yüzeyde adsorplanan moleküller tek tabaka halinde adsorplanır. Yani adsorpsiyon monomolekülerdir.

b) Adsorpsiyonda yüzeyin her tarafı örtülmez, yer yer örtülmeler olur.

c) Yüzeyin her tarafında adsorpsiyon enerjisi aynıdır.

d) Yüzeyde tutunan moleküller arasında etkileşme yoktur.

Langmuir izoterm modeli eşitliği aşağıdaki şekildedir;

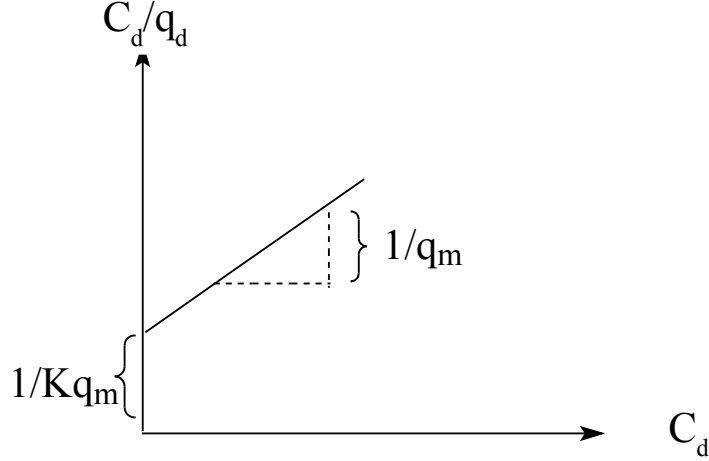
$$q_d = (q_m \cdot K_L \cdot C_d) / (1 + K_L \cdot C_d)$$

q_d ; denge durumunda adsorbent üzerindeki adsorplanan madde miktarını (mg/g), q_m ; yüzeydeki tüm tek tabaka (monolayer) alanla ilişkili olarak maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), K_L ; Langmuir adsorpsiyon sabitini (l/mg), C_d ; denge halindeki çözültü konsantrasyonunu (mg/l) ifade eder.

Denklem yeniden düzenlenip çözülrse linear form aşağıdaki şekilde olur:

$$C_d/q_d=(1/q_m \cdot K_L)+(C_d/q_m)$$

C_d/q_d-C_d grafiği, eğimi $1/q_m$, kesim noktası $(1/q_m) \cdot K_L$ olan bir doğru gösterir şekil12.



şekil12. Temsili Langmuir izoterminin grafiği.

1.9.2. Freundlich adsorpsiyon izoterminin grafiği

Freundlich 1906 yılında [49] adsorpsiyon işlemini ifade eden ampirik bir denklem geliştirmiştir. Freundlich'e göre; Freundlich izoterminin grafiği, adsorpsiyonu tersinir tanımlar ve adsorpsiyon tek tabaka ile sınırlı değildir. Freundlich eşitliğinin en önemli dezavantajlarından birisi, maksimum bir adsorpsiyonun tahmin edilemeyeşidir [50]. Heterojen sistemler iin daha uygun olan bu modelde, $1/n$ heterojenlik faktörü olarak karakterize edilebilir [51]. Freundlich izoterm denkleminin grafiği aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$q_d = K_f \cdot C_d^{1/n}$$

Burada; q_d : 1 g adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g),

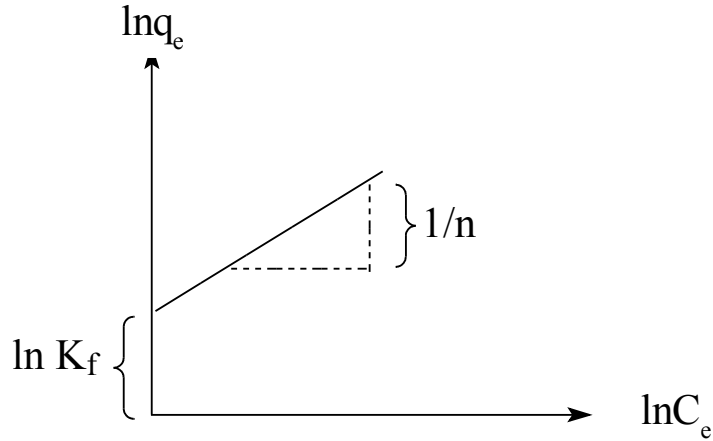
K_f ve n : Freundlich izoterm sabitleri,

C_d : Denge halinde, ozeltideki adsorbanın derisimidir (mg/L).

Freundlich denkleminin her iki tarafının logaritması alınırsa, denklem;

$$\ln q_d = \ln K_f + (1/n) \ln C_d$$

şeklini alır. Böylece, $\ln C_d$ 'ye karşı $\ln q_d$ grafiği çizildiğinde Şekil 13 'deki gibi bir doğru elde edilecektir. Bu doğrunun eğimi $1/n$ ve ordinatı kesim noktası ise $\ln K_f$ olur. Buradan da Freundlich sabitleri K ve n hesaplanabilir.



Şekil 13. Tipik bir Freundlich izoterm grafiği

Eğer $n=1$ ise adsorpsiyon lineerdir. Bu adsorpsiyon bölgelerinin homojen enerjide olduğunu 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 [52].

1.9.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) Eş-Sıcaklık Eğrisi

BET eş-sıcaklık eğrisi özellikle çok tabakalı tutunmayı açıklamak için geliştirilmiş bir modeldir ve diğer tutunma eğrilerinde olduğu gibi türetilirken çeşitli kabulleri yapılmıştır:

a) Katının yüzeyi tek-moleküllü bir tabaka ile örtülmeden önce yüzeyde çok moleküllü tabakalar oluşur.

b) Oluşan her bir tabaka için bir denge söz konusudur.

c) İlk tabaka dışında bağ enerjisinden sorumlu kuvvetler gazın sıvılaşmasındaki kuvvetlerle aynıdır.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0}$$

Yukarıda verilen BET denkleminde V belirli bir P basıncında ve T sıcaklığında tutunmuş olan gazın standart şartlara göre hesaplanmış hacmi, P₀ belirli bir T sıcaklığında sıvının doymuş buhar basıncı, V_m yüzey tek tabaka kapasitesi ve C = exp(H₁ - H_L)/ RT olup belirli bir sıcaklıkta sabittir. Burada H₁ ilk tabakanın, H_L is ikinci ve sonraki tabakaların tutunma entalpisidir ve H₁ - H_L = ΔH_{ads} yazılabilir. Yukarıdaki denklem vasıtasıyla V_m ve tutanın yüzey alanı ve özgül yüzey alanı rahatlıkla bulunabilir [53].

1.10. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sırasında katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan moleküller arasındaki etkileşmelerden dolayı adsorpsiyon ısısı oluştuğundan, adsorpsiyon sırasındaki serbest enerji değişimi yani adsorpsiyon serbest enerjisi, ΔG° daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan gaz ya da sıvı ortamda daha düzensiz olan moleküller katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi ΔS° de bazı durumlar hariç, eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest enerjisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması,

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + \Delta S^\circ$$

eşitliğindeki adsorpsiyon entalpisinin daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir

Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısı veren yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerden doğmaktadır.

Adsorpsiyon işlemi ile ilgili termodinamik parametreler olan serbest enerji (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) değişimleri sıcaklığa bağlıdır.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$\ln K = \Delta G^\circ / RT = - \Delta H^\circ / RT + \Delta S^\circ / R$$

Yukardaki eşitliğe göre $1/T$ 'ye karşı $\ln K$ grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun eğiminden ΔH° ve ordinatı kesim noktasından da ΔS° hesaplanabilir.

1.11. Boya ve Boyarmadde

Eski çağlardan beri insanlar çevresini süslemeye ve güzelleştirmeye çalışmışlardır. Bu nedenle doğadan birçok boya ve boyarmadde elde etmişlerdir. Taş devrinden başlayan doğal boyamacılık, 1856 yılında William Henry Perkin'in ilk sentetik boyarmaddeyi (*Movain*) buluşuna kadar devam etmiş ve daha sonra yıllar ilerledikçe yeni boyarmaddeler sentezlenmiştir. Böylece doğal boyarmaddelerin kullanılması büyük ölçüde azalmaya başlamıştır. Kökboyanın temel boyarmaddesi olan alizarin 1868 yılında Grabe ve Liberman tarafından sentezlendi. Günümüzde sentetik boyarmaddeler ağırlıklı olarak kullanılmakla beraber halı, kilim ve yazma gibi el sanatlarında doğal boyarmaddeler hala uygulama alanı bulmaktadır.

Cisimlerin renkli hale getirilmesi boyamak sözcüğüyle ifade edilir. Cisimlerin korozyon gibi dış etkenlerden korunmasını ya da güzel bir görünüme sahip olmasını sağlayan maddelere de *boya* adı verilir. Boyalar konuşma dilinde çoğunlukla boyarmaddelerin yerine kullanılsa da, boyarmaddelerden farklı özellik gösterirler. Boyarmaddelerin tümü organik yapıya sahiptirler ve uygulanan yüzeyi yapı bakımından değiştirirler. Boyar maddeler, en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşıdıklarından suda da çözünebilirlik özelliğine sahiptirler. Cisimlerin kalıcı renklendirilmesini sağlayan boyarmaddeler yüzeyle fizikokimyasal bir etkileşimde bulunurlar ve kazıma, silme v.s. gibi fiziksel etkilerle yüzeyden uzaklaştırılmazlar. Boyalar ise çoğunlukla anorganik yapıdadırlar ve boyanan cisimler fiziksel etkilerle tekrar renksiz hale getirilebilirler. Boyar maddelerin en çok kullanıldığı endüstri kolları; tekstil, kağıt, deri, kauçuk, ilaç, gıda kozmetik ve boya endüstrileridir. Bu endüstrilerin atık suları ise su kaynaklarının kirlenmesine yol açmaktadır.

Boyar maddelerin, çeşitli endüstrilerde kullanım alanlarının artması, oluşan atıksuların renk yükünün artmasına neden olur. Bu atıksuların arıtılmadan deşarj edilmesi, alıcı su ortamının estetik görünümünü bozar ve sucul yaşamda tahribata neden olur. Alıcı su ortamlarıyla insan bünyesine ulaşabilen bu atıksuların insanlar üstünde de kanserojenik ve toksik etkileri vardır. Mevcut atıksu deşarj standartlarına göre renk sınırlayıcı bir parametre değildir ancak çevre ve insan sağlığı açısından ele alındığında arıtılması önem taşımaktadır. Tekstil kağıt vb. endüstrilerde, sürekli iyileştirme amacıyla ürünlerin çeşitli

kimyasallara, deterjanlara, ışığa ve ısıya dayanıklı olarak üretilmesi, kullanılan kimyasalların ve boyar maddelerin biyolojik olarak parçalanmasını zorlaştırmaktadır. Ayrıca boyar maddelerin küçük miktarlarının bile, oldukça büyük su kütlelerini boya yabildiği düşünüldüğünde, doğanın, renk yükü çok ve biyolojik olarak parçalanması güç olan bu atıksuları, kendi doğal süreçleriyle arıtmasının oldukça güç olacağı ya da uzun süreler alacağı anlaşılabilmektedir. Bu doğal süreç esnasında alıcı su ortamında ve ulaştığı ortamlardaki canlılarda toksik, kanserojenik ve mutajenik etkiler görülecek bununla birlikte alıcı ortamdaki estetik görünüm yok olacaktır.

Atık giderimi için bilinen geleneksel yöntemler içinde adsorpsiyon işlemi; kolaylığı, atıksız ve temiz bir işlem olmasından dolayı diğerlerine üstünlük sağlamaktadır. Adsorpsiyon, boyaların, pigmentlerin, ve diğer renk veren maddelerin giderimi için ekonomik bir yöntemdir [54]. Atıksu içerisinde bulunan moleküller, adsorbent yüzeyine bağlanırlar, bu etkileşim; adsorpsiyonun karakterizasyonu, adsorpsiyon izotermi ve termodinamik parametreleri ile açıklanabilir. Kullanılacak adsorbanlar seçilirken kolay, bol bulunabilen ve ekonomik yönden maliyet getirmeyen adsorbanlar tercih edilmelidir. Bu adsorbanlara örnek olarak biyokütleler, zeolitler, silikajel, bitki lifleri ve killer gösterilebilir. Bu tür adsorban türlerinden birisi olan killer; yüksek yüzey alanı, kimyasal ve mekanik kararlılığı, yüzey ve yapısal özellikleri, çeşitliliği, ülkemizde bol miktarda bulunması, kolayca temin edilebilmesi ve ekonomik yönden de oldukça ucuz olması nedeniyle kirlilik gideriminde çok geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Adsorban olarak kullanılan killere örnek olarak sepiyolit [55], zeolit [56], montmorillonit [57], simektit [58] ve bentonit [59] verilebilir.

Bu tez çalışmasında, endüstride birçok alanda kullanılan katyonik (bazik) bir boyar madde olan PyY moleküllerinin sulu çözeltiden bentonit tarafından tutunması incelenmiştir.

1.11.1. Bazik Boyarmaddeler

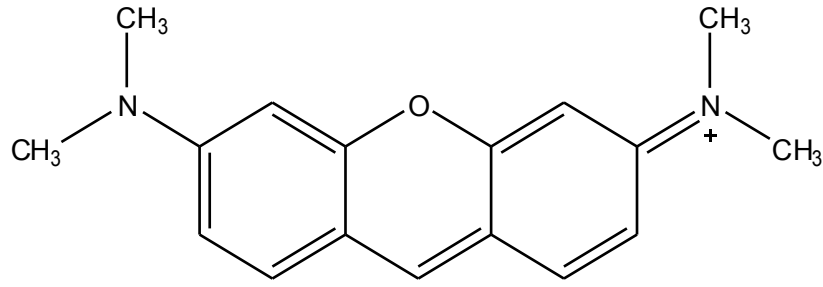
Moleküllerinde (+) yük taşıyan boyar maddelere “katyonik boyar maddeler” veya “bazik boyar maddeler” adı verilmektedir. Bazik boyar maddeler çözünürleştirici grubu bulunmayan organik bazlardır. Ancak tuzları şeklindeyken suda çözünebilirler. Baz halinde gıda maddelerinin, mumların ve ayakkabı cilalarının renklendirilmesinde kullanılırlar. Bazı bazik boyar maddeler biyolojik aktivite gösterirler ve ilaçta antiseptik olara

kullanılmaktadırlar. Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik gruba renkli kısımda taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak N ve S atomu içerirler. Bazik boyar maddeler suda, metil ve etil alkolde kolay çözünürler. Bu maddelerin karakteristik özellikleri parlaklıkları ve renk şiddetleridir. Boyar madde iyonlaştığı zaman renkli komponent daima katyon şeklinde bulunmaktadır. Katyonik boyar maddelerin pek çoğunun en büyük üstünlüğü, dar ve dik absorpsiyon bandının neden olduğu parlaklık ve çok düşük konsantrasyonla yüksek renk şiddeti elde edilebilmesidir. Bazik boyar maddeler kimyasal yapısına göre sınıflandırıldığında, bu sınıfa giren çok sayıda boyarmadde vardır. Bunların kimyasal yapıları birbirinden çok farklıdır. Bunlara örnek olarak; azo, antrakinon, arilmetin, tiazin, azin, oksazin gibi önemli gruplar verilebilir.

1.12. Pyronin Y

PyroninY bir Dye bileşiği olup, son yıllarda bu tür bileşikler, moleküler seviyede düzenlenmelerinin kolaylıkla kontrol edilebilmesi ve ucuz olması nedeniyle, elektronik ve optoelektronik cihazlarda fotofoksiyonel organik materyal olarak önemli bir yer tutmaktadırlar. Dye bileşikleri, görünür bölgede yüksek absorpsiyon şiddetine sahiptirler. Optik ve elektriksel özelliklerinin kolaylıkla istenilen yönde ayarlanabilir olması, endüstriyel amaçlı kullanımı için önemli bir avantaj sağlamaktadır. Ayrıca farklı özelliklere sahip Dye bileşiklerinin çokluğu optik cihaz tasarımlarında ve elektronik cihazlarda devre elemanı olarak kullanımında alternatifleri artırmaktadır[60].

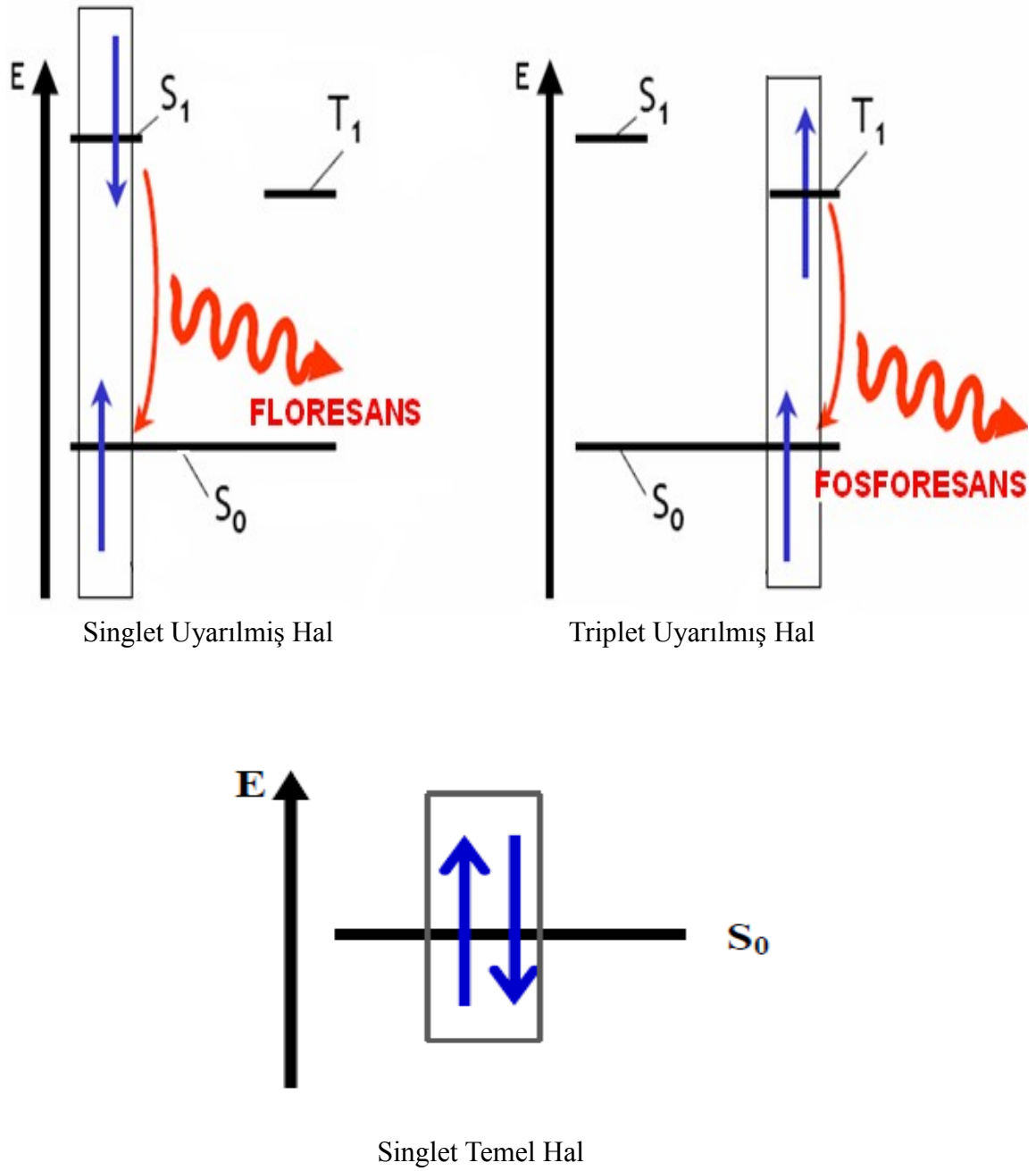
Katyonik bir boyar madde olan Pyronin Y, ksanten türevidir olup lazer spektroskopisi tekniği kullanılarak araştırma yapılan laboratuvarlarda "Dye Lazer" olarak elektromanyetik ışımının dalga boyunu ayarlama amacıyla kullanılan floresans özelliği sahip bileşiktir. PyroninY bileşiği heterosiklik olup rijit bir yapıya sahiptir. Kapalı formülü $C_{17}H_{19}N_2O$ olan PyY (N-[6 (dimetilamino)-3H-ksanten-3H-yliden]-N-metilmetan aminum klorit) çift bağlı konjuge bir sistemden ibaret olup, temel halde π orbitalleri ile planar (düzlemsel) bir yapıdadır [58]. Bu tür bileşikler tekstil,kağıt vb. sanayi alanlarında boya madde olarak kullanıldıkları bilinmektedir. Bulunduğu çevre şartlarına oldukça hassas olmaları nedeniyle protein işaretlemede ve hücre organeli olarak kullanılmaktadırlar. Bazı biyolojik sistemlerde değişik amaçlar için pek çok kez kullanılmışlardır. Ayrıca bu bileşiklerin silikon yüzeylerde p-tipi diyot oluşturma amacıyla kullanıldığı bilinmektedir. Şekil 14 de Pyronin Y' nin kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 14. Pyronin Y' nin moleküler yapısı.

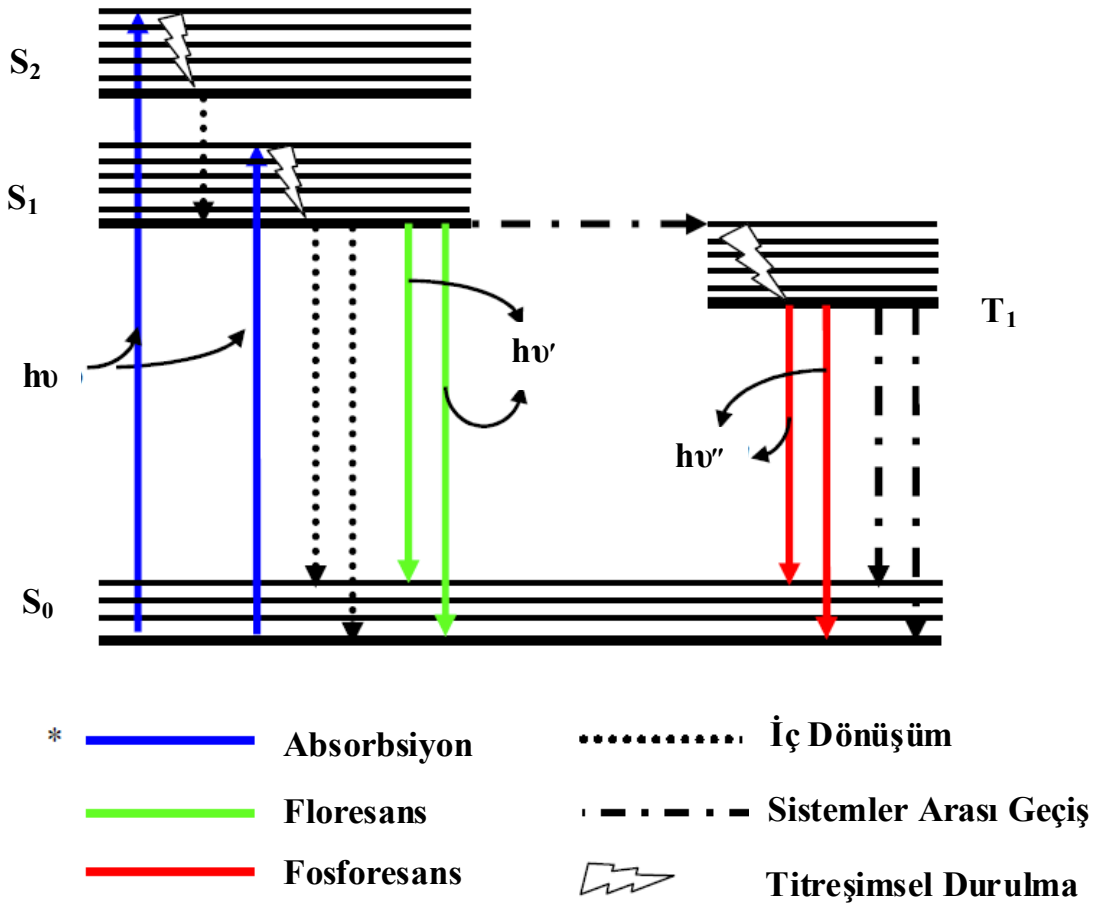
1.13. Fotofiziksel ve Fotokimyasal Prosesler

Moleküllerin fotofiziksel ve fotokimyasal prosesleri, genellikle elektronik uyarılmış halleri üzerinden meydana gelmektedir. Bir molekülün dipol momenti ile elektromanyetik radyasyonun elektrik alan vektörünün etkileşmesi sonucu, o molekülün uyarılmış hali (excited state) oluşur. Bu esnada temel elektronik enerji seviyesinde bulunan valans elektronu uyarılmış elektronik enerji seviyesine geçer. Ayrıca elektronik enerji seviyeleri titreşimsel enerji seviyelerinden oluştuğundan dolayı, absorplanan enerjiye bağlı olarak valans elektronu bu titreşim enerji seviyelerinden herhangi birinde bulunabilir. Elektromanyetik radyasyonun absorpsiyon sonucu bir üst elektronik enerji seviyesinde bulunan molekülün kararlı hali olan temel hale geçmesi için mümkün olan iki fotofiziksel yol vardır. Bunlardan ilki ışısız geçişler olup, sistem aldığı enerjiyi çevresine ısı olarak verir, diğeri ise floresans ve fosforesans olarak bilinen ışımalı geçişlerdir. Floresans singlet uyarılmış halden fosforesans ise triplet uyarılmış halden singlet temel hale olan elektronik geçişleri temsil eder. Singlet ve triplet uyarılmış haller elektron spini bakımından farklıdır. Bu durumlar Şekil 15'de verilen diyagramla gösterilmiştir. Singlet uyarılmış halde bulunan elektronun spini, singlet temel hale göre aynı yönlüdür. Triplet uyarılmış haldeki elektronun spini ise singlet temel haldeki ile ters yönlüdür. Bu kıyaslama uyarılmış seviyede bulunan elektronun ilk hali olan singlet temel hale göre meydana gelen değişiklik neticesinde yapılmıştır.[60]



Şekil 15. Elektronik yapıların temsili gösterimi [58].

Ayrıca triplet uyarılmış hal ile singlet uyarılmış halin enerjileri de bir birinden farklıdır. Hund kuralına göre aynı konfigürasyonlar için singlet uyarılmış halin enerjisi triplet uyarılmış halin enerjisine kıyasla daha büyüktür [57]. Bunun sonucu olarak her hangi bir molekül için fosforesans spektrumu floresans spektrumuna göre daha düşük enerjili bölgede yer alır. Bir molekülde elektromanyetik radyasyonun absorpsiyonunun gerçekleşmesi ve bunun sonucunda gözlenebilecek genel fotofiziksel olaylar Jablonski tarafından önerilen diyagram ile Şekil 16'da gösterilmiştir [60].



Şekil 16. Jablonski diyagramı [58].

Absorpsiyon: Singlet temel halden singlet uyarılmış hale olan bir elektronik geçiştir. Bu geçiş, spin bakımından müsadeli bir geçiştir. Yani hiç bir fotofiziksel ve fotokimyasal prensibin ihlal edildiği bir durum söz konusu değildir. Bu basamak genel olarak,



denklemleriyle ifade edilebilir. Burada S_0 singlet temel hali, S_1 birinci singlet uyarılmış hali ve $h\nu$ ise uyarma enerjisini temsil etmektedir. Deneysel olarak $\epsilon_0(S_0 \rightarrow S_1)$ şeklinde karakterize edilir. Bu denklemde ϵ , molar absorpsiyon katsayısı olup, elektronik geçişin şiddeti hakkında bilgi veren fotofiziksel bir parametredir. Singlet-singlet absorpsiyonu olarak da isimlendirebileceğimiz bu olay, oldukça hızlı gerçekleşen bir proses olup yaklaşık 10^{-15} saniyede gerçekleşmektedir.

Floresans: Singlet uyarılmış halde bulunan bir sistemin enerjisini ışıma yaparak kaybetmesi neticesinde singlet temel hale geçmesi olayıdır. Floresans,



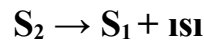
şeklindeki bir denklemlle gösterilebilir. Burada $h\nu'$ sistem singlet temel hale dönerken dışarıya ışıma olarak verdiği enerji olup bu enerjinin büyüklüğü aynı sistemi uyararak için kullanılan uyarılma enerjisinden küçüktür. Bu durum $h\nu' < h\nu$ şeklinde ifade edilebilir. Ancak bu iki enerjinin birbirine eşit olduğu durumlarda söz konusudur. Böyle bir sistem için $h\nu' = h\nu$ olur ve sistem aldığı enerjiyi hiçbir kayıp olmaksızın geri ışıma yaparak verir. Bu tür sistemlerden elde edilen floresans ışıması rezonans floresans olarak adlandırılır. Floresans olayı absorpsiyon olayına göre daha yavaş süreli olup yaklaşık 10^{-10} - 10^{-7} saniyelik bir zaman aralığında gerçekleşir [60].

Fosforesans: Burada sistem triplet uyarılmış halden singlet temel hale ışımali bir şekilde geçer. Bu geçiş esnasında elektronun spininde bir değişiklik olmaktadır. Bu olay fotofiziksel olarak yasaklı bir geçiş olmakla birlikte, triplet-singlet emisyon basamağı olarak da adlandırılabilir. Fosforesans olayı denklemlle,



şeklinde gösterilir. Burada fosforesans enerji bakımından floresanstan daha düşük enerjili olduğundan enerji bakımından $h\nu'' < h\nu' < h\nu$ şeklinde bir sıralama yapılabilir. Uyarılmış triplet enerji seviyeleri genellikle singlet uyarılmış haller üzerinden oluşmaktadır. Zaman bakımından fosforesans, floresanstan daha uzun süreli olup, yaklaşık olarak 10^{-6} - 1 saniye zaman aralığında gerçekleşmektedir.

İç dönüşüm: Çoğunlukla uyarılmış elektronik enerji seviyelerinin ($S_2 \rightarrow S_1$) titreşim enerji seviyeleri arasında gerçekleşir. Bu durum bir denklemlle,



şeklinde ifade edilir. Genel olarak bu olay aynı elektronik haller arasında ışımsız bir enerji kaybı olarak tanımlanabilir. Bu olay relaksasyon basamağı olarak da adlandırılabilir. İç

dönüşüm olayı zaman bakımından genelde 10^{-11} - 10^{-9} saniyelik bir zaman aralığında gerçekleşir. İç dönüşüm olayı eğer elektronun transfer olacağı elektronik enerji seviyeleri birbirine yakınsa ya da bu enerji seviyelerinin titreşim enerji seviyeleri çakışıyorsa bu durumda gerçekleşir. Bazen de Şekil 16'da gösterildiği gibi sistem singlet uyarılmış halden (S_1) singlet temel hale (S_0) ışımaz geçebilir. Bu elektronik haller arasındaki geçiş de iç dönüşüm olarak isimlendirilir. Bu prosesin denklemi,



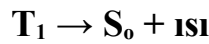
şeklindedir. Sistem temel hale geçerken sahip olduğu enerjini moleküler çarpışmalarla ısı olarak kaybeder. Fakat bu şekilde bir ısı transferi, sistemde büyük oranda sıcaklık artışına neden olmaz, sadece moleküllerin kinetik enerjilerinde bir artışa neden olur.

Sistemler arası geçiş: Bu proses ışımaz olarak gerçekleşir ve gerçekte spin bakımından yasaklanmış bir geçiş şeklidir. Çünkü sistem singlet uyarılmış halden (S_1) triplet uyarılmış hale (T_1) geçerken elektronun spini değişmektedir. Bu prosesin gerçekleşmesinde moleküler yapının etkisinin önemi büyüktür. Bununla birlikte moleküler yapıda bulunan ağır metallerde triplet hale geçişi kolaylaştırmaktadır. Özellikle inorganik bileşikler yapılarında ağır metalleri kompleks halinde bulundurlar.

Bu da triplet uyarılmış halin oluşmasını tetiklemektedir. Bu proses denklemle,



şeklinde gösterilir. Bir diğer sistemler arası geçiş olayı ise triplet uyarılmış halden (T_1) singlet temel hale (S_0) olan geçiştir. Bu olayın denklemi



şeklindedir. Bu basamağın gerçekleşme ihtimali diğer $S_1 \rightarrow T_1$ geçiş basamağına kıyasla çok daha düşüktür. Bu durumda sistem genellikle ışımaz elektronik bir geçiş olan fosforesans'ı tercih edecektir. Zaman bakımından sistemler arası geçiş 10^{-10} - 10^{-8} saniye aralığında gerçekleşir.

1.13.1. Agregasyon

Genel anlamda agregasyon; molekül, atom ve iyonların birbirleri arasında oluşacak bağlar dikkate alınmaksızın belirli bir sıraya göre veya rastgele bir şekilde bir araya gelmeleri şeklinde ifade edilebilir. Moleküllerin bir araya gelmesi sonucu moleküler agregatlar oluşur. Moleküller agregatlarda moleküller elektrostatik kuvvetler (Coulomb ve Van der Waals gibi), hidrojen bağı ve hidrofobik etkileşimlerle bir arada tutulurlar. Moleküler agregatlar endüstriyel uygulama olanağı bulması, çoğu bilim insanının bu konu üzerinde yoğunlaşmasını beraberinde getirmiş ve araştırma-geliştirme faaliyetlerinin artmasına neden olmuştur. Moleküler agregatların optik özellikleri moleküler cihaz tasarımında ve biyolojik proseslerde önemli rollerinden dolayı hem deneysel hem de teorik olarak ilgi çeken konu haline gelmiştir. Agregatların biyolojik sistemlerde, fotosentetik bakteriler ve yeşil bitkilerdeki fotosentez esnasında soğrulan enerjinin taşınması prosesi için iyi bir model sistem olduğu belirtilmiştir.

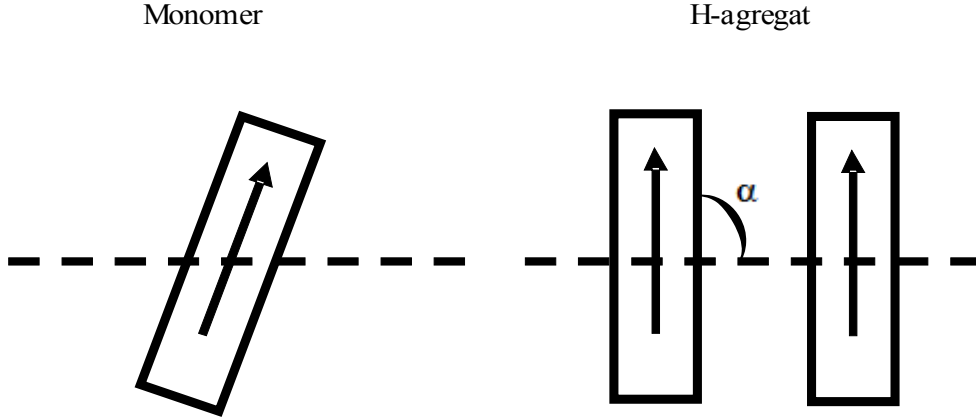
Boyar madde (Dye, biyolojik sistemlerde pigment) bileşikleri, moleküler agregasyonun olduğu önemli organik moleküllerdir. Dye bileşiklerinde agregasyon, konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak gerçekleşmektedir. Artan dye konsantrasyonu ile agregasyonun arttığı yapılan çalışmalar neticesinde belirlenmiştir [60]. Burada etkili olan kuvvetlerin konsantrasyon artışıyla moleküllerin dipol-dipol etkileşiminin daha güçlü bir hale gelmesiyle olduğu belirtilmiştir. Broker, agregasyon için planar yapıya sahip dye bileşiklerin, planar olmayanlara göre daha uygun olduğunu belirtmiştir [60]. Bu nedenle planar yapıda olan pyronin bileşiklerinin bir agregasyona maruz kalabileceği düşünülmektedir.

1.13.2. Moleküler Agregatlar

Moleküler agregatların; agregat ekseni boyunca sıralanmış moleküllerin birbirlerine göre yönelmelerine bağlı olarak değişen ve oldukça ilginç optik özelliklere sahip olan H ve J tipi olmak üzere temel iki farklı yapısı mevcuttur. Bu agregatları karakterize etmek ve birbirinden ayırmak için spektroskopik yöntemler kullanılmaktadır. Spektroskopik yöntemler içinde en sık başvurulan teknik absorpsiyon spektroskopisi tekniğidir. Moleküler agregatlar tespit edilirken genellikle absorpsiyon spektrumlarına bakılmak suretiyle bu absorpsiyon spektrumlarındaki farklılıktan dolayı H ve J olarak isimlendirilmektedir. Şimdi moleküler agregatları sırayla kendilerine has özellikleriyle birlikte ele alalım.

1.13.2.1. Paralel (Sandwich) yapı: H-agregat

H-agregat olarak adlandırılan bu yapıda, monomer molekülleri agregat ekseninde birbirlerine paralel olarak dizilmektedir. Şekil 17’de moleküler seviyede monomerik bir sistem ile H-tipi agregasyonun olduğu bir sistemde moleküllerin yönelimini gösteren temsili yapılar verilmiştir.

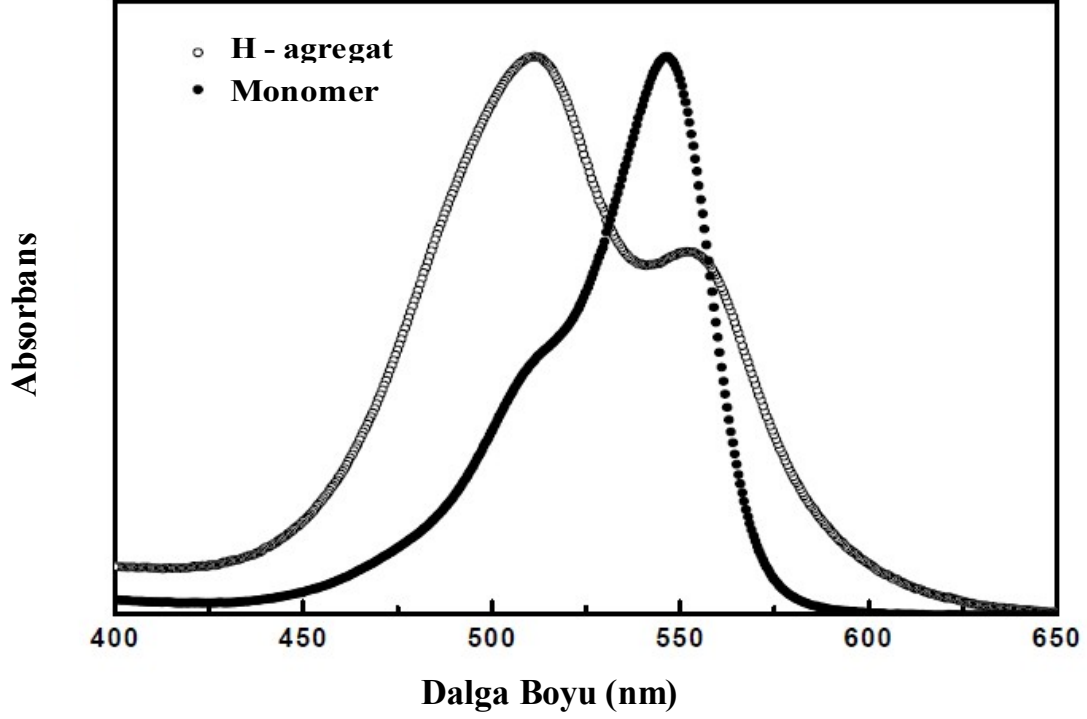


Şekil 17. Monomer ve H-agregatın temsili gösterimi.

H-agregat yapı ismini “Hypsochromic” kelimesinden almış olup, maviye kaymayı temsil etmektedir. Herhangi bir sistemde H-tipi bir agregatın oluşumu, monomer moleküllerine ait absorpsiyon spektrumuna kıyasla daha kısa dalga boylu (yüksek enerjili) bölgede yeni ve oldukça geniş bir absorpsiyon bandının varlığıyla karakterize edilir. [60]. Genelde geniş absorpsiyon bandına sahip olsalar da nadiren oldukça dar ve şiddetli bir absorpsiyon bandına sahip H-agregatların sentezlendiği sistemler de mevcuttur. Bir absorpsiyon spektrumunda monomerik türlere ait absorpsiyon spektrumu ile H-tipi bir agregasyonun olduğu durumlarda absorpsiyon spektrumlarında oluşan farklılıklar Şekil 18’de verilmiştir.

Şekil 18’de verilen spektrumların her ikisinde aynı maddeye aittir. Bunlar arasında tek fark, H agregat yapının olduğu durumda ilgili türün konsantrasyonu, monomerden ibaret sisteme göre çok daha fazla olmasıdır. H-agregatlar floresans özellik göstermezler ve maddenin kuantum veriminde azalmaya sebep olur. Bu tür sistemlerde genellikle ışımsız olaylar daha baskındır. Yapılan bazı çalışmalarda H-agregatların floresans özellik gösterdiği rapor edilmiştir [60]. Uyarılmış seviyede kalma süresi olarak bilinen floresans

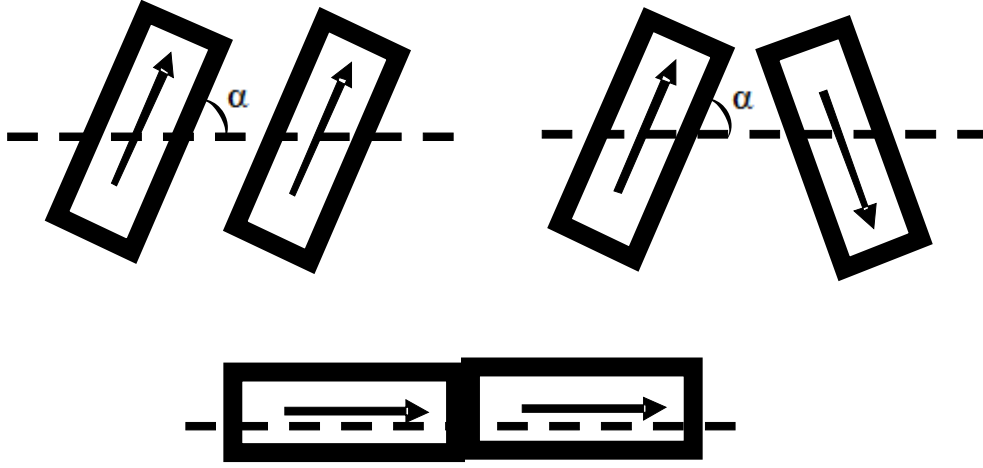
yaşam süreleri (lifetime) H-agregatlarda oldukça kısadır. H-agregatlar sıvı ortamda oluşturulabildiği gibi katı yüzeylerde de çeşitli film teknikleri kullanılarak oluşturulabilmektedir.



Şekil 18. Monomer ve H-agregatın temsili absorpsiyon spektrumu.

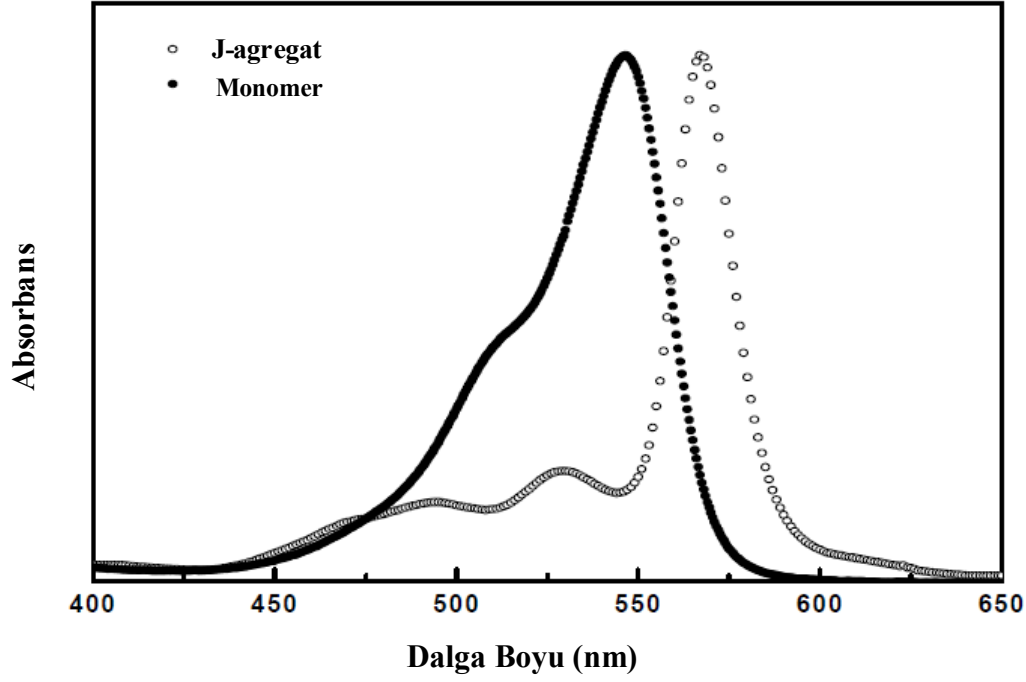
1.13.2.2. Baş-kuyruk (Head to tail) yapı: J agregat

Moleküler agregatların bir diğer önemli şekli olan J-agregatların moleküler seviyede yapısı temsili olarak Şekil 19'da gösterilmiştir. Bu yapıda moleküler agregat zinciri üzerinde monomer molekülleri, birinin baş kısmı diğerinin kuyruk kısmına gelecek şekilde moleküler ekseninde dizilirler.



Şekil 19. J agregat yapının temsili gösterimi.

J-agregatlar ismini yapıyı ilk kez karakterize eden bilim insanı olan Jelly'nin adından almış olup, kırmızıya kaymayı temsil etmektedir. Spektroskopik olarak J-agregatlar monomer bandına kıyasla daha uzun dalga boylu (düşük enerjili) bölgede oluşan oldukça keskin ve şiddetli absorpsiyon bandının varlığıyla karakterize edilmektedir [60]. Bu durum Şekil 20'de temsili olarak gösterilmiştir.



Şekil 20. Monomer ve J-agregatın temsili absorpsiyon spektrumu.

Burada da Şekil 20 ile verilen spektrumlar aynı maddeye aittir. Aralarındaki tek fark ilgili türün konsantrasyonu J-agregatın olduğu sistemde monomerin olduğu sisteme göre çok daha fazla olmasıdır. J-agregatlar, H-agregatların aksine güçlü floresans özelliğe sahip yapılardır. Floresans spektrumları absorpsiyon spektrumları gibi oldukça dar ve keskin ve şiddetlidir. Ayrıca yüksek kuantum verimine sahip olup, ortalama yaşam ömürleri (lifetime) monomerik yapılarına göre daha yüksektir. Bu tür yapılar hem çözelti ortamında hem de katı yüzeylerde oluşturulabilmektedir. H ve J-agregat olarak isimlendirilen moleküler agregatların floresans özelliklerinin farklılık arz etmesi durumu tamamen moleküler geometrinin bir fonksiyonudur.

J-agregatlar lineer ve non-lineer optik özelliklerinden dolayı son yıllarda non-lineer optik materyal çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. H-agregatlar da J-agregatlar gibi non-lineer optik özelliğe sahip olmalarına rağmen, H-agregatlarla ilgili uygulamalar uygun fabrikasyon şartlarının sağlanamamasından dolayı çok azdır. J-agregatlar gümüş halojen emülsiyonlarının spektral sensitizasyonu için ve laser uygulamalarında non-lineer etkilerinden dolayı kullanılırlar [60]. Ayrıca moleküler agregatların fotoğrafçılıkta da uzun zamandan beri kullanıldığı bilinmektedir. Burada özellikleri açıklanan moleküler agregat

yapıların oluşumları ve karakterizasyonu, eksiton teorisi dikkate alınarak açıklanabilir.

1.13.3. Eksiton (Exciton) Teorisi

Eksiton kavramı, yarı iletken bir materyalde bir fotonun soğrulması sonucunda iletkenlik bandında bir elektron ve valans bandında bir boşluğun (hol) meydana getirdiği yapıya denir. Uzayda aynı noktada oluşturulan zıt yüklü parçacıklar, karşılıklı (Coulomb) etkileşmesi ile birbirlerini çekebilirler. Bu çekici etkileşme elektron hol çiftinin oluşumuyla muhtemelen artar ve bu nedenle optik geçişlerdeki oran artar. Bundan başka elverişli koşulların sağlandığı durumda bağlı bir elektron hol çifti de oluşturulabilir. Bu nötr bağlı çiftte **eksiton** denir. En basit şekilde eksiton, birbiri etrafında sabit yörüngede hareket eden elektron ve hol ile bir pozitronyum atomuna benzer küçük hidrojenik sistem olarak düşünülebilir.

Eksiton kavramı Frenkel (1931) tarafından, Argon kristallerde sıcaklıkla elektromanyetik radyasyon transformasyonu ile ilgili olarak geliştirilmiştir [60].

Moleküler eksiton modeli ile;

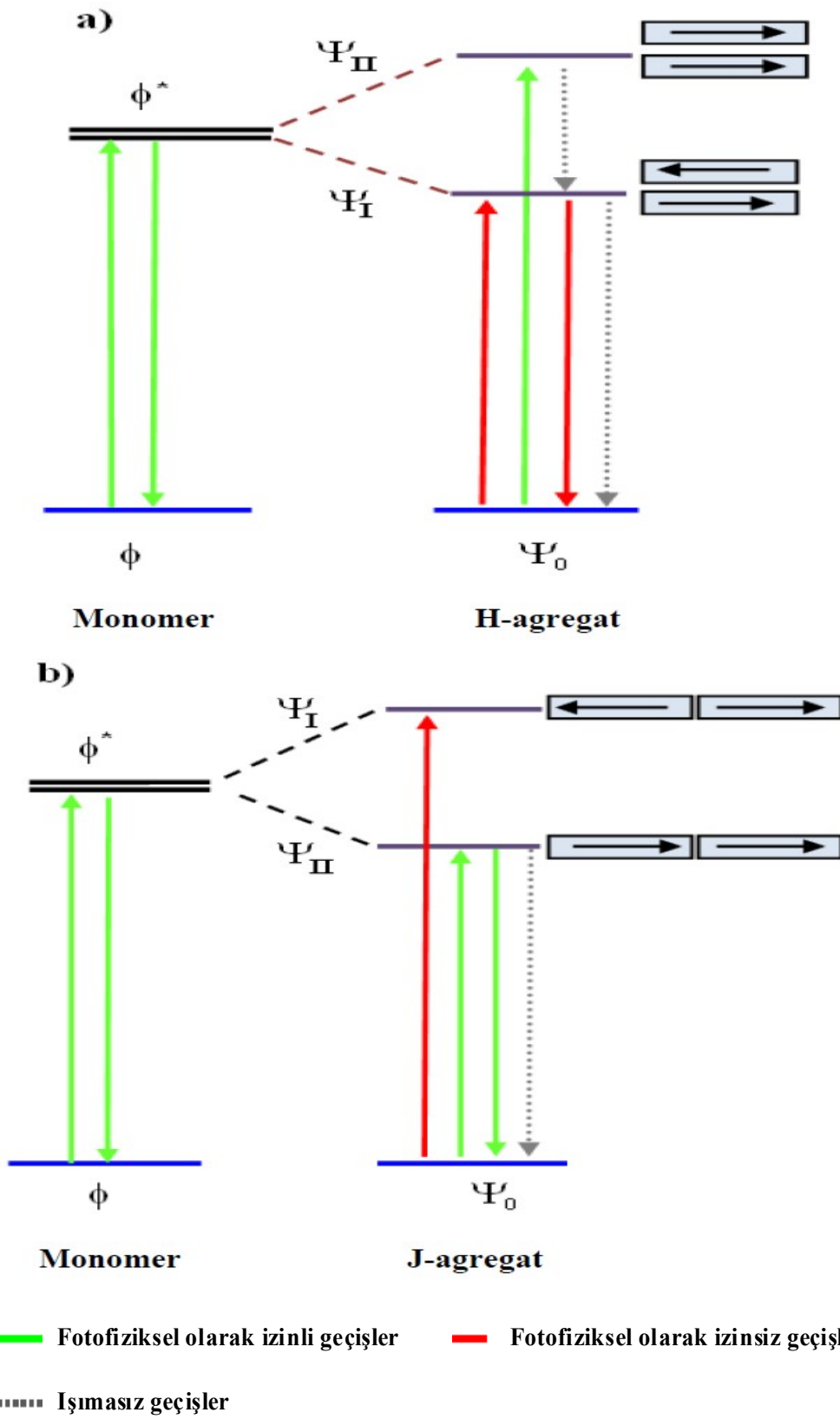
1- Bir molekülde dejenere olmayan elektronik hallerin ve titreşimlerin bazı moleküler kristallerde yarılımı

2- Karışım moleküllerinin elektronik geçişleri, uyarılmış kromofor ünitelerinin bir sonucu olarak tartışılması

3- Zayıf moleküller arası geçişler ile tutulan diğer moleküllerin içerdiği polimer ve dimerin spektrumları

4- Moleküler agregatlar

5- Moleküler agregat sistemlerinin lüminesans özellikleri tartışılabilir.



Şekil 21. Moleküler agregatların enerji diyagramları [60].

a) H-agregat

b) J-agregat

H-agregatın enerji diyagramı Şekil 21’de gösterilmektedir. H-agregatın uyarılmış hali monomere göre Ψ_1 ve Ψ_{II} enerji seviyelerine yarılmıştır. Ψ_{II} seviyesinin enerjisi Ψ_1 seviyesinin enerjisinden daha yüksektir. Ayrıca Ψ_{II} enerji seviyesi monomerin uyarılmış halinin enerji seviyesinden daha yüksek enerjiye sahiptir. H-agregatın uyarılmış enerji seviyesindeki geçiş dipol momentlerine bakıldığında Ψ_1 enerji seviyesindeki geçiş dipol momentleri asimetriktir. Bunun sonucu olarak temel hale göre geçiş dipol momentlerindeki değişim sıfırdır. Bundan dolayı temel halden bu enerji seviyesine elektronik geçişler, dipol momentlerindeki değişimin sıfıra esit olmasından dolayı gerçekleşmez.

Bu durum H-agregatlarda $\Psi_0 \rightarrow \Psi_1$ elektronik geçişlerinin fotofiziksel olarak yasaklı olduğunu gösterir. $\Psi_0 \rightarrow \Psi_{II}$ elektronik geçişleri, $\Psi_0 \rightarrow \Psi_1$ elektronik geçişlerinin aksine fotofiziksel olarak izinli geçişlerdir. H-agregatta Ψ_{II} enerji seviyesindeki geçiş dipol momentleri simetriktir. Bunun sonucu olarak geçiş dipol momentlerindeki değişimi sıfırdan büyüktür. Bu yüzden singlet temel halden Ψ_{II} seviyesi arasında bir absorpsiyon gerçekleşir. Gerçekleşen absorpsiyonun spektrumu (H-agregat için), monomerin absorpsiyon spektrumuna kıyasla daha kısa dalga boylu bölgede görülecektir. Bunun nedeni yukarıda belirttiğimiz gibi H-agregatın elektronik geçişler için izinli olan uyarılmış halinin enerjisi, monomerin uyarılmış halinin enerjisinden daha büyük olmasından kaynaklanır. Daha sonra agregat molekülü enerjisinin bir kısmını relaksasyon süreciyle kaybeder ve Ψ_1 elektronik enerji seviyesine gelir. Bu durum Kasha kuralına göre; uyarılmış halden temel hale elektronik geçişler, uyarılmış halin en düşük titreşim enerji seviyesinden gerçekleşir şeklinde açıklanabilir [60]. Ψ_1 enerji seviyesinden temel hale olan elektronik geçişler yasaklı olduğundan agregat molekülü ışımasız prosesle temel hale döner. Bu nedenle H-agregatların floresans özellikleri yoktur.

Sekil Şekil 21’de J-agregat yapıya sahip moleküler agregatın elektronik enerji seviyeleri gösterilmektedir. J-agregatlarında H-agregatda olduğu gibi uyarılmış enerji seviyesi farklı iki enerji seviyesine yarılmıştır. H-agregat’tan farklı olarak Ψ_{II} ve Ψ_1 enerji seviyelerinin konumları farklıdır. Burada Ψ_{II} enerji seviyesi, Ψ_1 enerji seviyesinden daha düşük enerjilidir. Paralel yapıyı açıklarken bahsetmiş olduğumuz nedenlerden dolayı J-agregat’ta da elektronik geçişler $\Psi_0 \rightarrow \Psi_{II}$ şeklinde olacaktır. J-agregatlarda da $\Psi_0 \rightarrow \Psi_1$ elektronik geçişleri yasaklıdır. Ayrıca J-agregatın Ψ_{II} enerji seviyesinin enerjisi monomerin uyarılmış elektronik enerji seviyesinden daha düşük enerjilidir. Bu geçişin enerjisi monomere göre daha düşük olduğundan, absorpsiyon spektrumu daha uzun dalga boylu bölgede görülür. Agregat molekülü enerjisini ışına yaparak veya ışımasız bir prosesle

kaybederek temel hale geçer. Genelde bu tür agregatlar ışığa yaparak temel hale döner. Bu da J-agregatın floresans özelliğe sahip olduğunu göstermektedir.

1.14. Literatür Özeti

Jeffrey E ve arkadaşları başlıca montmoriilonit, hektorit, atapulgit, saponit, kaolinit killeri ile tetrasiklinin etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada tetrasiklinin protonlanmış formuyla kil etkileşiminin, tetrasiklinin Zwitter iyon formundan daha iyi etkileştiğini ortaya koymuşlardır. Ayrıca kil yapısındaki kil dışı bileşen olan kalsit ve dolomit tetrasiklinin Zwitter iyon formu ve anyonik formunun etkileşimini arttırdığını gözlemlemişlerdir. Çalışmalarda yapı karakterizasyonu için XRD, IR ve çeşitli kimyasal metotları kullanılmıştır [62].

Aguzzi ve arkadaşları ilaç salınımını düzenlemede yüksek adsorbsiyon kapasitesine sahip şişme özelliği olan killerin faydalı olacağını önermişlerdir. Bu amaçla doğal, sentetik, yarı sentetik killerle çalışılmış ve ilaç kararlılığını sağlamada yeni sistemler geliştirmişlerdir [63].

Choy ve arkadaşları kil minerallerinin ve vitamin, ilaç, DNA sarmalı gibi LDH biyomateryallerinin yeni nanohibritlerinin gelecekte kozmetik, farmatik ve tıp alanlarındaki uygulamalarını tartışmışlar ve yeni öneriler getirmişlerdir [64].

Park ve arkadaşları laponit, saponit ve montmorillonit gibi simektit grubu kil mineralleri ile donepezil molekülünü etkileştirmişlerdir. Donepezil molekülünün kilin iç tabaka boşluğuna tek veya çift tabakalı istiflenmeyle girdiğini XRD, TG, FT-IR gibi spektroskopik yöntemler sonucunda belirlemişlerdir. Adsorbsiyon miktarının kilin katyon değişim kapasitesine bağlı olduğunu bulmuşlardır. Salınım sistemi için ise donepezil molekülleri ile yer değiştiren büyük bir katyonik polimer olan Eudragit E-100, elde edilen yeni kompleks yapıya ilave edilmiştir. Sonuç olarak çok kısa sürede salınım oranında büyük bir başarı elde edilmiştir [65].

Barbier ve arkadaşlarının yaptıkları araştırmalar sonucu; negatif yüzey yüküne sahip bentonit kil minerallerinin, yapılarını elektriksel bakımdan nötr duruma getirebilmek amacıyla katyon adsorpladığı belirtilmektedir. Killerde görülen değişebilir katyonların başlıcaları H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Al^{3+} olup kilin temel Si-Al yapı ünitesinin dışında bulunur, zayıf elektriksel kuvvetle tutulduğunu ve kil mineralinin bir çözelti içerisinde bulunması halinde çözeltideki diğer bazı katyonlarla yer değiştirebilirliğini açıklamışlardır. Değişebilir katyonlar bentonitin su ile karıştırıldığında koloidal özellik göstermesi, su ve

bazı organik ortamlarda hacimce şişmesi, yüksek plastikiteye sahip olması gibi özelliklerini doğrudan etkilediğini bulmuşlardır. Kil mineralleri ve ağır metaller arasındaki etkileşimde etkin olan parametrelerden birisinin pH olduğunu ve düşük pH değerleri ağır metallerin kil mineralleri üzerinde adsorplanma seviyesini azalttığını açıklamışlardır [66].

Canbaz ve Güngör yapılan deneysel çalışmalar sonucunda; tıpta ve endüstride pek çok farklı kullanım alanı olan kitosan biyopolimerinin özelliklerini tabakalı yapıdaki montmorillonit kili katkısı ile geliştirmiş, kil tanelerinin kitosan içinde en ideal şekilde dağıldığı ve iki bileşenin en iyi şekilde etkileşebildiği uygun koşullar reolojik, elektrokinetik ve morfolojik yapı çalışmaları ile belirlenmiştir. Öncelikle montmorillonit tipi kil; sedimentasyon, santrifuj, diyaliz, kurutma ve öğütme işlemleri ile saflaştırılmış ve boyutları küçültülerek saf kil (SMt) elde edilmiştir. Hidrofilik yapıda olan SMt kilinin kitosan biyopolimeri ile optimum etkileşimini sağlamak amacı ile, kil katyonik bir yüzeyaktif madde olan hegzadesiltrimetil amonyum bromür (HDTABr) ile modifiye edilerek organofilik yapıya dönüştürülmüş ve HDTABr/kil (OSMt) organokili elde edilmiştir. SMt ve OSMt killerinin su bazlı dispersiyonlarında reolojik, elektrokinetik ölçümler ve mikroyapı analizleri yapılarak özellikleri belirlenmiştir. Çözeltilerin birleştirilmesi yöntemi ile kil ve organokil, kitosan polimeri ile etkileştirilerek nanokompozit filmler elde edilmiştir. Kil ve organokil miktarı farklı olarak sentezlenen kil/kitosan nanokompozit filmlerinin mikro yapıları X ışını kırınımı (XRD) ve geçirmeli elektron mikroskopu (TEM) analizleri ile, termal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) yöntemleriyle belirlenmiştir. Kompozitler kilin veya organokilin kitosan biyopolimeri ile etkileşimine göre yapraklanmış veya tabakalaşmış nanokompozitler olarak tanımlanmışlardır. Sentezlenen nanokompozit filmlerin geçirgenlikleri ve kilin polimer içinde ne şekilde dağıldığının anlaşılması için UV spektrofotometre ile de optik geçirgenlik testleri yapılmıştır. Filmlerin sert ve kırılğan özelliğinin giderilmesi, elastikliklerinin artırılması için yapılan gliserin ilavesinin optik geçirgenliği azaltması nedeniyle; filmlerde UV geçirgenliğinin engellenmesi için gliserin kullanılabileceği anlaşılmıştır [67].

Joshi ve arkadaşları montmorillonit ile etkileştirilen Vitamin B₁ molekülünü (tiyamin hidroklorit) XRD, FT-IR, TGA spektroskopik metotları ile karakterize etmiş ve montmorillonit tarafından adsorplanan Vitamin B₁' in adsopsiyonunun reaksiyon ısısı arttıkça arttığını belirtmişlerdir. Adsopsiyon izotermelerinin Langmuir modeline uyduğu tespit edilmiştir. İç tabakaya yerleşen Vitamin B₁, in yaklaşık % 34 ile % 64 ü, temsili mide

sıvısı (pH 1.2) ve temsili bağırsak sıvısı (pH 7.4) içerisinde sırasıyla 37 +0,5 °C'de 10 saatte salındığı gözlenmiştir. Vitamin B₁'in salınımının Higuchi kinetik modeli ve difüzyon kontrollü mekanizmayı izlediği belirlenmiştir.

Jung ve arkadaşları suda az çözünen bir ilaç olan itrakonazol ve laponiti arayüzey sınır iyon değişim reaksiyonu vasıtasıyla etkileştirerek bir kil-ilaç nanohibridi hazırlamışlar ve itrakonazolün salınım mekanizmasını sistematik olarak çalışmışlardır. İlaç salınımı üzerine katyon türlerinin etkisi UPS 25 yönetmeliğinin ilkelerine göre araştırılmış ve Laponitin ilacın çözünmesine etkisi, organik molekülün midede en fazla emilime uğradığı pH olan 1,2 de çalışılmıştır. Salınımı kontrol etmek için değişik katyon türleri ile çalışılmakla kalınmamış aynı zamanda salınım ortamında ilacın yeniden kristallenmesi minimum seviyeye indirilmiştir. Salınım şeklini modelini tanımlamak için, Elovich' in parabolik difüzyon ve güç fonksiyonu denklemleri temel prensibi kullanılarak kullanılmış ve salınım mekanizması ve kinetiği aydınlatılmıştır [68].

Papin ve arkadaşları mide koruyucu ilaçlar ile diosimektit etkileşimleri vücut dışında yapay mide- duodenum modelini kullanarak çalışmışlardır. Nötral ve iyonik ilaçların davranışı pKa 2 ile 8 aralığında etkileşimlerinin fizikokimyasal özelliklerini belirlemek amacıyla incelenmiştir. Bu çalışmada, başlıca nötr (digoxin) ve asidik (valproik asit) ilaçlar kil tarafından (<27%) pH tan bağımsız etkileştirilmiştir. pKa < 7 (dapson, metronidazole, cimetidine) olan bazı bileşikler asit ortamında (>62%) kuvvetlice karıştırılmış ve nötr durumda tamamen salınmaları sağlanmıştır. Amfoterik (fluoroquinolones) ve pKa >7 (ranitidine, pyrimethamine) olan bileşiklerin %81den fazlasının duodenum ve midede diosimektit tarafından adsorbe edildiği belirlenmiştir. İlaç emilimi için potansiyel bölge olan duodenumun bir kısmında, sadece ortamdaki pozitif yüklü bileşiklerin(amfoterik ve bazı bileşikler) ilk ortama ilave edildikleri miktarlardan % 80 den fazla azalma görülmüştür. Sonuçta ağız yoluyla alınan ilaçların iyonlaşmasının diosimektit ile etkileşimde kritik rol oynadığı saptanmıştır. Çalışmada karakterizasyon için XRD ve IR spektroskopik yöntemleri kullanılmıştır [69].

Carratero kil minerallerinin ilaç formülasyonlarında, kaplıcalarda ve estetik tıptaki kullanımını tanımlayarak insan sağlığı üzerine yararlı etkilerini incelemiştir. Dermatolojik koruyucu ve kozmetikteki kullanımları gibi bölgesel uygulamalar için veya gastrointestinal koruyucu ,laksatif ve antidiyarik madde olarak ağız yoluyla verilen ilaç formülasyonlarındaki aktif madde olarak tedavi edici rolü anlatılmıştır. Kil minerallerinin yardımcı madde olarak kullanımı,organik maddenin vücutta etkin olduğu süre içerisindeki

etkilerini, salınım ve olası bozulmadaki rolünü de incelemiştir. Kaplıcalardaki kullanımına da değinmiş, jeoterapi peloterapi ve paramudda kullanılan kil minerallerinden de bahsetmiştir. Ayrıca kil minerallerinin cildi nemlendirmek ve temizlemek için, selülit ve akne tedavisinde ve lipodistrofi ile mücadele etmek için estetik tıpta kullanıldığını da açıklamıştır [2].

Tateo ve Suma insan vücuduna iyileştici etkisi olan killerden kimyasal elementlerin mobilitesini içeren spesifik amaçlarla canlı içi ve canlıdışı ortamlarda gerçekleştirilen literatür çalışmalarını incelemiştir. Tedavi amaçlı killerin lokal uygulamalar (genellikle spa merkezlerinde) ve ağız yolu olmak üzere 2 tür kullanımı olduğunu ve elementin mobilite mekanizmasının her iki uygulama için de çok farklı olduğunu vurgulamışlardır. Lokal kullanım çözünebilir ve yerdeğiştirebilir kimyasal elementleri içerirken, killerin ağız yoluyla kullanımı ise kilin mideye büyük nüfuzu sonucu daha etkili olduğu belirtilmiştir. Lokal uygulamalarda ham kil mineralinin mineral, termomineral veya deniz suyu ile yeterli sürede etkileştirildikten sonra mineral bakımından zenginleşen kilin çamur terapisi veya peloterapi tedavi yöntemleri ile hastalara uygulandığını, bu uygulamaların bazı ülkelerdeki kullanımını ve tarihi gelişimi verilmiştir. Kilin emici etkisi ve kimyasal hazmı arasında dengede olan, sindirimin similasyonu ve elementlerin deri içi göçünde organik bileşiklerin etkisi gibi kilin en az bilinen bazı kullanımlarından da bahsetmişlerdir [71].

Depan ve arkadaşları, doku mühendisliği uygulamalarında ve kontrollü ilaç salınımında sodyum montmorillonit ve kitosan-g-laktik asidin yeni nesil hibridlerinin potansiyel kullanımını ortaya koymuşlardır. Sodyum ibuprofeni (CS-g-LA/MMT) kitosan-g-laktik asit/ sodyum montmorillonit nano hibridlerine yüklemişlerdir. Bu çalışmada laktik asit aşılması ve ilaç yüklemesi, FT-IR spektroskopisi, etkileşen nanokompozitler ise X-Ray difraksiyonuyla karakterize edilmiştir. Hücre üreme profili aynı zamanda hazırlanmış nanohibritlerin biyouyumluluğunu göstermiştir. Montmorillonit takviyesinin , fosfat tuz tamponunda Ibuprofen salınımını kontrol ettiği belirlenmiştir. Montmorillonit, laktik asit yüklü kitosana dayalı ilaç salınım sistemlerini formülize etmek için uygun bir katkı maddesi olarak nitelenmiştir [72].

Potgieter, metilen mavisinin aktif karbon üzerine adsorbsiyonu için Langmuir ve Freundlich ve Frumkin adsorbsiyon denklemlerini uygulamış ve bu adsorbsiyon mekanizması için Langmuir izoterminin en uygun izoterm olduğu sonucuna varmıştır [73].

Yariv ve arkadaşları kristal viyole, etil viyole gibi boyar maddelerin sulu ve organik çözeltilerden kaolin tarafından adsorbsiyonunu incelemişlerdir. Boyar maddelerin çözücünün su olduğu sistemlerde çözücünün alkol ve onun sulu çözeltisi olduğu sistemlere nazran daha iyi adsorblandığını görmüşlerdir [74].

Mc Kay ve Al Duri tek bileşenli boyar madde adsorbsiyonları yanında çok bileşenli boyar maddelerin sulu çözeltilerden adsorbsiyonlarında incelemişlerdir. Bu çalışmalarda adsorban olarak aktif karbon, boyar madde olarak bazik kırmızı, bazik mavi ve bazik sarının iki bileşenli karışımlarını kullanmışlardır. Freundlich, Langmuir ve Redlich-Pederson denklemlerini modifiye ederek uygulamışlar ve elde ettikleri deneysel sonuçları teorik sonuçlarla karşılaştırmışlardır [75, 76].

Kanungo ve Chakravarti H-Doyurulmuş bentonit, vermikülit, kaolin, asbest ve feldispat üzerine metilen mavisi, kristal viyole, malahit yeşili adsorbsiyonunu incelemişlerdir. Her bir mineral ve boya sistemi için ayrı ayrı Langmuir sabitlerini ve yüzey alanlarını hesaplamışlardır [77].

Graver ve arkadaşları Pyronin Y'nin montmorillonit ve laponit tarafından adsorbsiyonunu çalışmış ve UV, XRD ve IR spektropik metotları ile yapıyı aydınlatmışlardır. Doygunluk noktası 100mg montmorillonit ve laponit için sırasıyla 100mmol ve 41 mmol pyronin y olduğundan, doygunluk noktasının montmorillonit için daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Adsorblanan katyonik boyanın iç tabakaya yerleştiği belirtilmiştir. Montmorillonitteki adsorbsiyon boyanın renginde değişmeye neden olduğu ve Pyronin Y'nin saf halde spekturumunda gözlenen dalga boyundan daha kısa dalga boylu (480 ve 545 nm) ve şideti azalmış bantlar gözlenmiştir. Laponitte ise boyanın küçük miktarlarında renk değişiminin gözlenmediği belirtilmiştir. Montmorillette organik katyonun silikat tabakasına paralel olarak halka düzleminden bağlandığı öngörülmüştür. Bu yönlenimde aromatik boya ve alümina silikası oksijen düzlemi arasında Π etkileşimlerinin boyanın renginin değişimine sebep olduğu belirtilmiştir. Laponitte ise oksijen düzlemi ile boya arasında Π etkileşiminin olmadığı düşünülmüştür. Ancak laponitte boya partikülleri arasında veya kilin iç tabaka boşluğunda dimer veya agregat form oluştuğunda renk değişimi gözlenmiştir [78].

Bujdak, kil mineralleri ve katyonik boya arasındaki etkileşimlerin kromoforların optik, spektral ve kimyasal özelliklerinde önmlü değişikliklere sebep olduğu belirlenmiştir. Bu değişikliklerin moleküler agregat olarak adlandırılan boya moleküllerinin yığılmasına sebep olduğunu söylemiştir. Kil minerallerinin tabaka yükünün moleküler agresyonu kontrol

ettiğini çeşitli deneylerle gözlemlemiştir. Ayrıca çeşitli boya moleküllerinin kil mineralleri ile yapılmış çalışmaları, reaksiyon mekanizmalarını, yönlendirmelerini ve gelecekteki muhtemel kullanım alanlarından bahsetmiştir [79].

Bujdak ve arkadaşları tarafından montmorillonitin Rodamin 3B ile çeşitli sıcaklıklardaki etkileştirilmesiyle yüzey yükü yoğunluğunun azaldığı gözlenmiştir. Montmorillonitin yüzey yükünü azaltan Rodamin 3B lazer boyasının adsorbsiyonunu karakterize etmek için absorbsiyon ve floresans spektrumlarından yararlanılmıştır. Yük yoğunluğundaki bu azalma Rodamin 3B molekülleri arasındaki mesafenin artmasına sebep olduğu ve moleküler yığılmanın azaldığını belirlenmiştir. Radomin 3B ve montmorillonit etkileşiminde H ve J-agregatlar gözlenmiş ve azalan yük yoğunluğuyla birlikte J-agregat formunun olduğu görülmüştür. Çalışmalar sonucunda, hem boya agregasyonundaki azalma hemde agregasyon formuyla birlikte montmorillonit tarafından absorblanan Rodamin 3B boyasının floresans verimliliğinin arttığı tespit edilmiştir. Liner polarize ışıkla birlikte absorbsiyon, H-agregatların kil yüzeyine dik olarak yerleşme monomer ve J-agregat türlerinden daha meyilli olduğu saptanmıştır [80].

2.YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1.Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda kullanılan bentonit Ordu ilinin Ünye ilçesindeki Sivomatic Madencilik A.Ş.' den sağlandı. Ham bentonitin kation değiştirme kapasitesinin belirlenmesinde metilen mavisi ($C_{16}H_{18}N_3SCl_4 \cdot 5H_2O$) (Merck) kullanıldı. Kation değiştirilmiş kil (Zn-Bentonit) eldesinde $ZnCl_2$ (Merck, % 99,0) kullanıldı. Kil ilaç etkileşiminde çözücü olarak etanol (Merck) kullanıldı. Desorpsiyon çalışmaları için pH ayarlamada NaOH (Merck, % 99) ve HCl (Merck, % 37) kullanıldı. Kil organik madde etkileşimlerinde; kullanılan Naproksen ([d)-2-(6-metoksi-2-naftil) propiyonik asit) ve Pyronin Y (N[6(dimetilamino)-3H -ksanten-3-yliden]-Nmetilmetan aminyum klorit) ise Sigma firmasından temin edilmiştir.

2.2.Cihazlar

XRD	: Rigaku 2200 Cu K α /40 kV/40 mA
TG/DTA	: PRIS Diamond TG/DTG
DSC	: PRIS Diamond DSC
Infrared Spektrofotometresi	: Perkin Elmer Spectrum 100
Yüzey Analizörü	: Quanta Chromosorb
Time-Resolved Spektroflorofotometre	: PTI, TM3 Time Master Spectrofluorometer
Spektroflorofotometre	: Shimadzu Rf-5301 PC Spectrofluorophotometer
Spektrofotometre	: Perkin Emler Lambda 35 Spectrophotometer
Su Banyosu	: WiseBath
Elek	: Filtra FT-200 M
pH Metre	: Thermo
Manyetik Karıştırıcı	: Heidolph
Hassas Terazî	: And Gr-200

2.3. Deneyler

2.3.1. Ham Bentonitin Hazırlanması

Ünye/Ordu yöresinden sağlanan ham bentonitten 50 gram numune alınarak, öğütüldükten sonra 1:10 kil/su oranında saf su ile birkaç defa yıkanarak, suda çözünebilen safsızlıklarla birlikte kil içerisinde bazı katı parçacıklar ortamdan uzaklaştırıldı ve kil süspansiyonu 48 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra 72 saat boyunca dinlendirildi. Üstte kalan sıvı kısım dekantasyonla ayrıldı ve ele geçen katı kısım 60 °C'de kurutuldu. Ardından bu katı numune öğütülerek, 75-150 µm gözenek büyüklüğüne sahip olacak şekilde eleme işlemine tabi tutuldu ve deneylerde kullanılmak üzere desikatörde CaCl₂ üzerinde kurutuldu.

2.3.2. Katyon Değişirme Kapasitesinin Bulunması

Ünye bentonitin katyon değişirme kapasitesi bentonitin metilen mavisi ile etkileştirilmesiyle belirlendi [77]. 1 g metilen mavisi 1 l saf suda çözülerek stok çözelti hazırlandı. Polietilen bir balon jodede 20 cm³ saf su içerisinde bulunan 105 °C'de kurutulmuş ve 75-150 µm aralığında elenmiş 0,3 g bentonit üzerine boya çözeltisi büret yardımı ile damla damla eklendi. Süspansiyon yaklaşık 1 saat bekletildi. İlave edilen boya çözeltisi absorlanmayıncaya kadar işleme devam edildi. Ardından boya-kil süspansiyonu santrifüj edildi ve adsorplanmamış boya çözeltisi kilden ayrılarak bir balon jodede toplandı. Ayrıca kil üzerindeki aşırı boya saf su ile yıkanarak aynı balon jodeye alındı. Toplanan boya çözeltisinin absorbansı UV-vis spektrofotometresinden okundu ve kalibrasyon eğrisi yardımıyla aşağıdaki eşitlikten çözelti miktarına geçildi.

$$\text{KDK (meşd./100 g kil)} = \text{Adsorplanan metilen mavisinin derişimi (normalite)} \times \text{adsorplanan metilen mavisinin hacmi (ml)} \times \text{metilen mavisinin mili eşdeğer ağırlığı} \times 100 / \text{kilin kütlesi}$$

(KDK=CEC=Cation Exchange Capacity)



Şekil 22. Ham Ünye Bentonit.

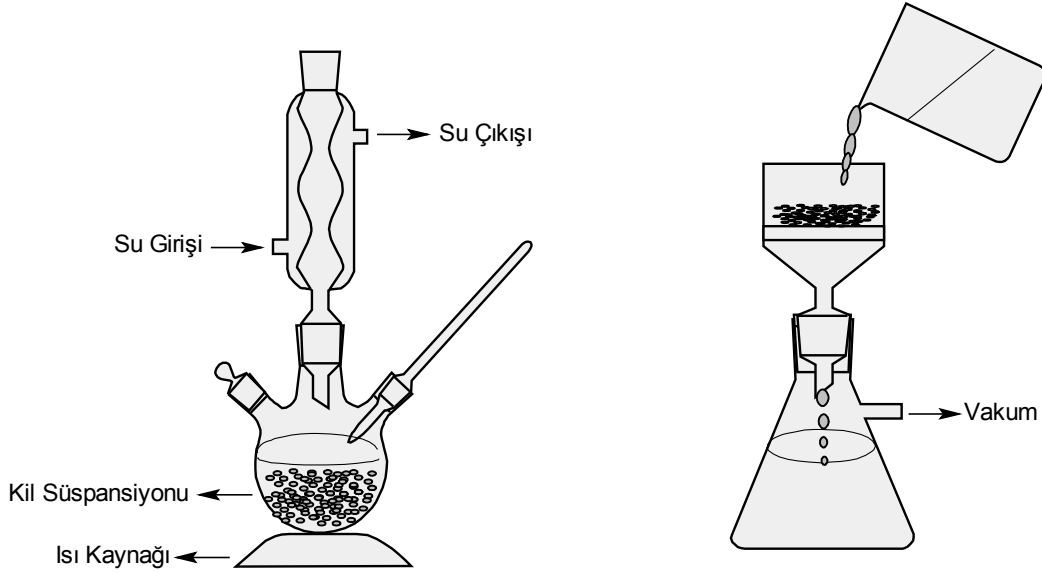
2.3.3. Katyon Değiştirilmiş Bentonitin Hazırlanması

105 °C de kurutulmuş Ca-montmorillonit ana bileşenli Ünye bentonit $ZnCl_2$ ile etkileştirilerek eş-iyonlu bentonit numunesi elde edildi. Bunun için 2 g bentonit numunesi 100 ml 0,1 M $ZnCl_2$ (% 99,9) çözeltisiyle oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmak suretiyle Zn-bentonit numunesi sentezlendi. Sulu süspansiyondan katı Zn-bentonit örneği süzme yoluyla ayrılırken, süzüntüye $AgNO_3$ damlatılarak $AgCl$ çökeleği oluşmayınca kadar katı ürünler saf su ile iyice yıkandı. Daha sonra 105 °C’de kurutulan Zn-bentonit numunesi havanda öğütüldü ve 75-150 μm aralığında elendi.

2.3.4. Naproksen-Bentonit Kompositin Sentezlenmesi

Naproksen-bentonit (N-bentonit) kompleksi sentezlenmeden önce 105 °C’de kurutulmuş ve 75-150 μm gözenek büyüklüğüne sahip olacak şekilde eleme aralığındaki eleklerden geçirilmiş Zn-bentonitin saf su ile hazırlanan % 3’lük süspansiyonu 72 saat boyunca karıştırılmak suretiyle kil numunesinin şişirilmesi sağlandı. Bu karışıma, pH değeri 6.0’ya ayarlanmış %20’lik etilalkol-su karışımında hazırlanan ve miktarca kilin KDK’nin yaklaşık üç katına karşılık gelen Na-naproksen içeren çözelti yavaş yavaş ilave edildi. Elde edilen süspansiyon 60 °C’de 24 saatlik karıştırılmadan sonra süzüldü ve çökelek

etil alkol-saf su karışımı ile iyice yıkandı. Sentezlenen N-bentonit-kompositi 40 °C’de kurutuldu, öğütüldü, 38-106 µm aralığında elendi ve karakterizasyon işlemleri için renkli şişelerde desikatörde saklandı.



Şekil 23. Naproksen-Bentonitin (a) hazırlanmasında ve (b) süzme işleminde kullanılan düzenekler.

2.3.5. Naproksen-Bentonit Kompositinden Naproksenin Desorpsiyonu Üzerine pH'ın Etkisi

Naproksen molekülünün bentonit yüzeyinden çeşitli pH'lardaki desorpsiyon süresinin belirlenmesi için, önceden sentezlenmiş, kurutulmuş, öğütülmüş N- bentonit kompositinden 0,02 g folkon tüpüne konularak saf su ile 10 ml'ye tamamlandı ve pH değerleri 2, 4, 6, 10, 12 olan süspansiyonlar hazırlandı. Daha sonra oda sıcaklığındaki su banyosunda orta derecede çalkalanma işlemine tabi tutularak naproksen molekülünün desorbe olması sağlandı. Karışımlar her 5 dakikada bir santrifüj edilerek, dipteki çökelekten az miktarda katı numuneler alındı. Alınan numuneler 40 °C de etüvde kurutuldu, öğütüldü ve 75-150 µm aralığında elendikten sonra numunelerin IR spektrumları alındı.

2.3.6. Pyronin Y (PyY)- Bentonitin Sentezlenmesi

Tüm çalışmalarda kullanılmak üzere 10^{-3} M lık stok PyY çözeltisi hazırlandı. 105 °C de kurutulmuş 75-150 µm aralığında elenmiş Ünye bentonitten 0,05 g tartılarak folkon tüpüne konuldu. $1,0 \times 10^{-3}$ M lık stok çözeltiden seyreltme işlemiyle hazırlanan $7,4 \times 10^{-4}$ M,

10 ml boya çözeltisi (bentonitin KDK değerinin üzerinde) folkon tüpüne ilave edildi. Karışım termostatlı ve çalkalamalı bir su banyosunda 25 °C'de 250 rpm hızda 2 saat çalkalandı. Süspansiyon ultra santrifüjde 15000 rpm'de santrifüjlendi. Berrak süzüntü katı üründen ayrıldı ve elde edilen katı ürün 40 °C'de 3 gün kurutuldu, öğütüldü, 75-150 µm aralığında elenerek XRD, TG/DTG-DTA, DSC, FTIR teknikleriyle aydınlatılmak üzere saklandı.

2.3.7. Çeşitli Konsantrasyonlardaki Pyronin Y Çözeltilerinin Bentonit Tarafından Adsorplanması

1,0x10⁻³ M'lık stok PyY çözeltisinden seyreltme işlemiyle konsantrasyonu 3,7x10⁻⁶, 5,55x10⁻⁶, 7,40x10⁻⁶, 2,59x10⁻⁵, 2,96x10⁻⁵, 3,70x10⁻⁵, 5,55x10⁻⁵ M olan 10'ar ml'lik çözeltiler hazırlandı ve folkon tüplerine alınan çözeltilerin her birine 105 °C de kurutulmuş 75-150 µm aralığında elekten geçirilmiş 0,05 g bentonit ilave edildi. Sıkıca kapatılan tüpler termostatlı ve çalkalamalı su banyosunda 25 °C'de 250 rpm'de 1,5 saat çalkalandı. Süspansiyonlar ultra santrifüjde 15000 rpm'de 2 dk. santrifüjlendi. Berrak süzüntü katı üründen ayrıldı. Süzüntüdeki boya miktarı 489-492 nm dalga boyu aralığında UV- vis spektrofotometresinde elde edilen absorbans ölçümlerinden faydalanılarak belirlendi. Bunun için kil ile muamele edilmemiş farklı konsantrasyonlarda PyY çözeltileri hazırlandı ve çözeltilerin UV-Vis spektrofotometresi ile ölçülen absorbans değerlerinden yararlanılarak kalibrasyon eğrisi çizildi. Bu eğriden adsorplanmayan PyY miktarı hesaplandı. Bu hesaplamada aşağıdaki eşitlikten yararlanıldı.

$$q_d = (C_0 - C_d)V/w$$

Bu eşitlikte q_d , adsorbent tarafından adsorplanan boya miktarını (mg g⁻¹), C_0 ve C_d , sırasıyla giriş ve denge boya konsantrasyonunu (mg l⁻¹), v çözelti hacmini (ml), w kullanılan adsorbentin kütlesini (g) ifade etmektedir.



Şekil 24. Kalibrasyon eğrisi oluşturmak için farklı konsantrasyonda hazırlanan boya çözeltileri.

2.3.8. Ham Bentonitin Pyronin Y Adsorpsiyonu Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Yukarıda verilen konsantrasyonlardaki çözeltilerin her biri 25, 30, 35, 40 ve 45 °C sıcaklık değerlerinde 0,05 g bentonit ile termostatlı ve çalkalamalı su banyosunda 250 rpm' de 1,5 saat çalkalandı. Süspansiyonlar ultra santrifüjde 15000 rpm'de 2 dk. santrifüjlendikten sonra süzüntüdeki boya miktarı UV- vis spektrofotometresi ile absorbans ölçümlerinden faydalanılarak belirlendi. Bu belirlenen boya miktarları kullanılarak adsorpsiyon izotermi, uygun izoterm modelleri ve termodinamik veriler bulundu.

2.3.9. Ham Bentonitin Pyronin Y Adsorpsiyonu Üzerine İyon Şiddetinin Etkisi

75-150 µm aralığında elenmiş bentonitin 0,05 g'lık örnekleri 50 ml'lik falkon tüplerine alındı. Her bir örneğe belirli konsantrasyonda 10 ml PyY çözeltisi ilave edildi ve ortamın tuz (NaCl) miktarı 0,1–1,0 M arasında olacak şekilde ayarlandı. Süspansiyonlar termostatlı ve çalkalamalı su banyosunda 250 rpm' de oda sıcaklığında 1,5 saat çalkalandı ve ultra santrifüjde 15000 rpm'de 2 dk. santrifüjlendi. Berrak süzüntü katı fazdan ayrıldı. Süzüntü de kalan PyY miktarı, çözelti konsantrasyonlarına karşılık gelen absorbanslar ölçülerek belirlendi.

2.3.10. Ham Bentonitin Pyronin Y Adsorpsiyonu Üzerine Kil Miktarının Etkisi

0,02, 0,04 0,06, 0,08 ve 0,10 g 105 °C'de kurutulmuş 75-150 µm aralığında elenmiş bentonit örnekleri üzerine belirli konsantrasyonda alınan PyY çözeltileri ilave edildi. Süspansiyonlar termostatlı ve çalkalamalı su banyosunda 250 rpm'de oda sıcaklığında 1,5 saat çalkalandı ve ultra santrifüjde 15000 rpm'de 2 dk. santrifüjlendi ve süzüntüdeki boya miktarı çözeltiler konsantrasyonlarına karşılık gelen absorbanların ölçülmesiyle belirlendi



Şekil 25: PyY-Bentonit kompozitinin sentezi.

2.3.11. Floresans ve Adsorpsiyon Ölçümleri İçin PyY-Bentonitin Hazırlanması

105 °C'de kurutulmuş ve 75-150 µm gözenek büyüklüğü aralığındaki eleklerden geçirilmiş 0,05 g bentonit üzerine içerisindeki boya miktarı % 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,7 ve % 1,0 CEC' e eşdeğer olacak şekilde hazırlanan PyY çözeltilerinden 10'ar ml ilave edildi. Karışımlar termostatlı ve çalkalamalı su banyosunda 250 rpm'de oda sıcaklığında 2 saat çalkalandı ve ultra santrifüjde 15000 rpm'de 2 dk. santrifüjlendi. Berrak süzüntü katı fazdan ayrıldı ve değişik CEC' lerde hazırlanan bu süzüntülerin oda sıcaklığında adsorpsiyon ve floresans spektrumları alındı.

Ünye bentonit için yapılan deneysel çalışmalar sonucunda KDK=74 meşd./100 g kil olarak hesaplanmıştır. Buradan 0,05 g bentonit ile aşağıdaki konsantrasyondaki PyY çözeltileri etkileştirilmiş ve farklı CEC' lerde hazırlanan bu karışımların adsorpsiyon ve floresans spektrumları alınmıştır.

Tablo 4. % CEC değerlerine karşılık gelen konsantrasyonların gösterilmesi

% CEC	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,7	1
C (M)	$3,7 \times 10^{-6}$	$7,4 \times 10^{-6}$	$1,11 \times 10^{-5}$	$1,48 \times 10^{-5}$	$1,85 \times 10^{-5}$	$2,59 \times 10^{-5}$	$3,70 \times 10^{-5}$

2.3.12. Naproksen-Bentonit (N-Bentonit) ve Pyronin Y-Bentonit (PyY-Bentonit)

Kompozitlerinin Karakterizasyonu

Ham ve organik maddelerle etkileştirilmiş kil numunelerinin x-ışını toz kırınım desenleri Rigaku 2200 cihazı ($l=1,54050 \text{ \AA}$ dalga boylu Cu Ka/40 kV/40 mA yöntemi) kullanılarak elde edilmiş ve oda sıcaklığının da alınan ham ve organik maddelerle etkileştirilmiş kil numunelerinin kırınım desenleri standart numunelerle karşılaştırılarak kimlik tespiti yapıldı. Bragg eşitliği uyarınca ölçülen ham ve organobentonitlerin kırınım desenlerine karşılık gelen d uzaklıkları karşılaştırılarak kil ve kil minerallerinde meydana gelen değişimler yorumlandı.

Ham bentonit ve sentezlenen komplekslerin termal analiz eğrileri $10 \text{ }^\circ\text{C/dak}$ ısıtma hızında, 5-10 mg numune Pt kroze ierisine konularak hava atmosferinde, 20-1000 $^\circ\text{C}$ aralığında sinterleşmiş $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ referansına karşı kaydedildi ve sentezlenen komplekslerin termal kararlılıkları tartışıldı. Ayrıca termal analiz eğrileri yardımıyla sentezlenen komplekslerin kil i tabakasına hangi mekanizmayla girmiş olabileceği de yorumlandı.

Bentonit ve sentezlenen maddelerin IR spektrumları KBr disk teknikleri kullanılarak $4000\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedildi ve analiz için karakteristik titreşim frekansları değerlendirildi. Ayrıca $50 \text{ }^\circ\text{C}$ aralıklarla alınan termo IR spektrumlarından, oluşan i tabaka komplekslerin kararlılıkları takip edildi.

Yüzey alanı lümleri % 30 N_2 ve % 70 He bileşiminde hazırlanmış bir gaz karışımı kullanılarak, termal iletkenliğin ölçülmesi yoluyla ve BET eşitliği referans alınarak belirlenmesiyle etkileştirilen organik maddelerin kil numunelerinin yüzey alanlarında meydana getirdiği değişimler tespit edildi.

Adsorpsiyon işlemlerinde adsorplanan madde miktarlarını belirlemek için farklı konsantrasyonlardaki boyarmadde zeltelerinin absorpsiyon spektrumları saf su kullanılarak 400-800 nm aralığında kaydedildi ve ışığın madde ile etkileşimini gösteren Lambert-Beer

eşitliğinden faydalanılarak elde edilen absorptans değerlerinden kalibrasyon grafiği çizildi. Referans alınan Lambert-Beer eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$A = \log I_0/I = \epsilon \cdot b \cdot c$$

Bu eşitlikte; A; absorptans, I_0 ; numune üzerine gelen ışığın şiddeti, I; numuneyi terk eden ışığın şiddeti, ϵ ; molar absorptivite katsayısı (L/mol.cm), b; numune kabının kalınlığı (cm), c; ise konsantrasyon (mol/L)'dur. Elde edilen kalibrasyon grafiğinden boyar meddenin bentonit ile etkileştirilmesinden sonra çözeltide geriye kalan boya miktarı hesaplandı ($q_e = (C_0 - C_e)V/w$). Bu belirlenen boya miktarları kullanılarak adsorpsiyon izotermi, uygun izoterm modelleri ve termodinamik veriler bulundu.

Saf PyY ve bentonitle farklı CEC'lerde etkileştirilmiş PyY'nin (katı faz ayrıldıktan sonra geriye kalan boya çözeltisi) çözeltilerinin oda sıcaklığında floresans ve adsorpsiyon spektrumları alındı ve bu spektrumlar arasındaki farklılıklar yorumlandı. Floresans ömürleri stroboskopik dedektörü ile çalışan Time Master Laser sistemiyle (PTI TM3 Spektrofluorometre) ölçülmüştür. Bu amaç için kullanılan cihaz pulse tekniğine göre çalışmaktadır. Uyarıcı ışın kaynağı azot lazer olup, lazerden gelen 337 nm dalgaboyunda uyarıcı ışın, bir dye lazerle modifiye edilerek örnekler için uygun uyarıcı dalgaboylarında lazer ışını elde edildikten sonra örnekler bu ışınlarla uyarılıp floresans durulma spektrumları kaydedildi. Daha sonra bu durulma spektrumları fit edilerek örneklerin incelenen şartlardaki floresans ömürleri belirlendi ve PyY'nin saf ve bentonitle etkileştirildikten sonraki floresans ömürlerindeki değişimler yorumlandı.

3.BULGULAR

Bu tez çalışmasında Ünye Bentonit ile ilaç etken maddesi olan Naproksen ve katyonik bir boya olan Pyronin Y molekülleri etkileştirilmiştir. Bu etkileşme sonucunda N-bentonit ve Pyronin Y-Bentonit kompozitleri sentezlenmiş ve bu kompozitlerin karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

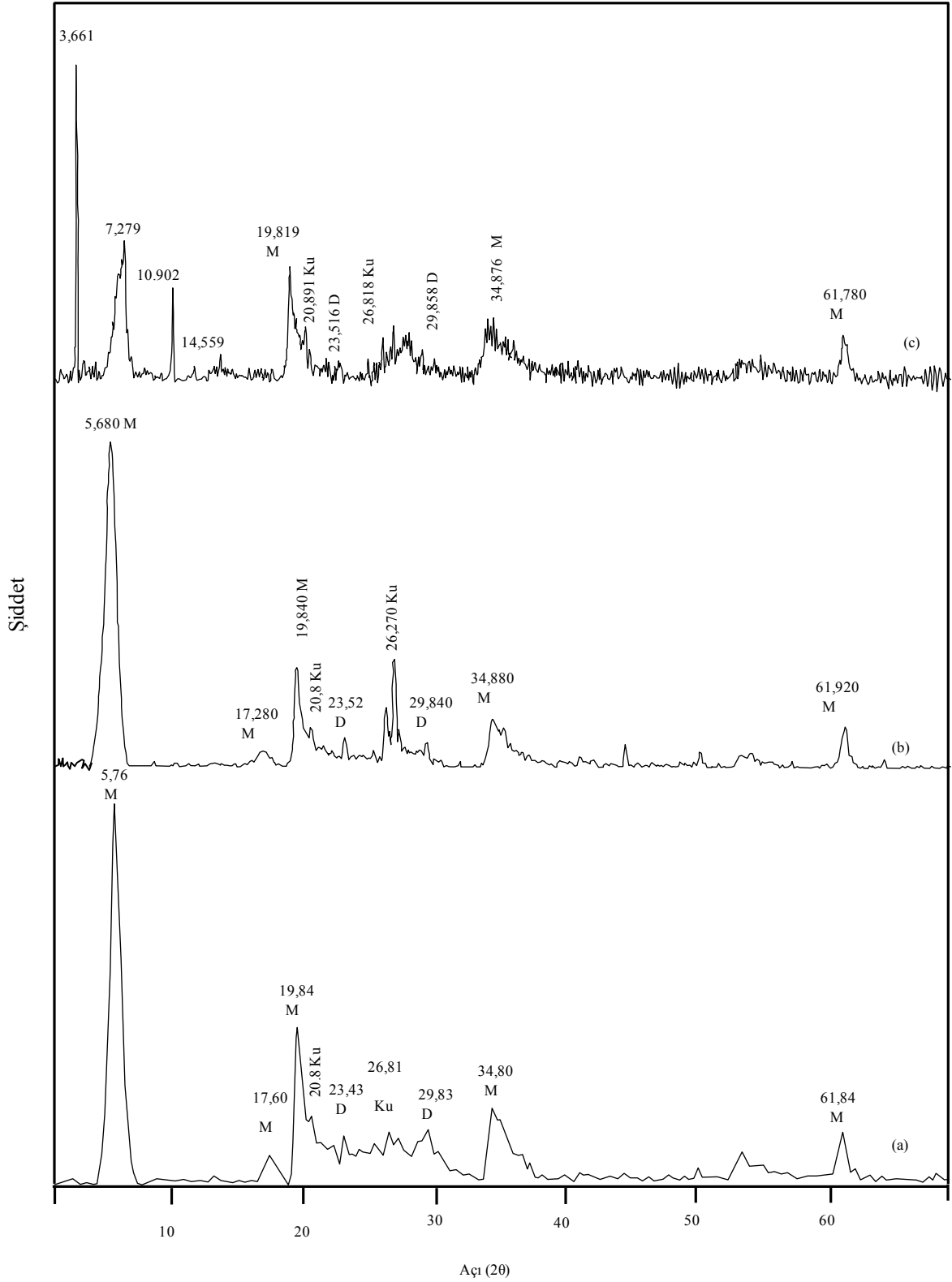
Sentezlenen farklı iki kompozitin yapısal özellikleri X ışını kırınımı, termal analiz, FTIR, UV-Gör ve yüzey alanı ölçüm teknikleriyle aydınlatılmıştır. Bunlara ilaveten N-Bentonit kompozitinden naproksen molekülünün desorpsiyon süresine pH'ın etkisi incelenmiştir. PyY bentonit etkileşmesi için de yukarıda sıralanan karakterizasyon tekniklerinin yanı sıra, kil ile etkileştirilmiş PyY çözeltilerine fotofiziksel özellikleri ve Ünye Bentonitin PyY adsorpsiyonundaki uygun izoterm modelleri, adsorpsiyon termodinamik verileri ve parametreleri de elde edilmiştir.

Tablo 5. Ünye Bentonitin kimyasal bileşimi.

SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO(%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)
62,70	20,10	2,16	2,29	3,64	0,27	2,53

Tablo 6. Ünye Bentonitin x-ışınları toz kırınım verileri.

Madde	Kırınım	2θ (açı)
Ünye Bentonit	001	5,76
	003	17,60
	020-110	19,84
	Kuartz	20,88
	Dolomit	23,43
	Kuartz	26,81
	Dolomit	29,83
	130-200	34,80
	060	61,84



Şekil 26. a) Ünye Bentonit, b) Zn-bentonit, c) N-bentonit kompleksinin x-ışınları spektrumları

Tablo 7. Ünye Bentonitin, Zn-bentonitin, N-bentonit kompleksinin termal analiz verileri.

Maddeler	Sıcaklık (°C)	Kütle Kaybı (%)	Toplam Kütle Kaybı(%)
Ünye Bentonit	30-120	8,54	14,71
	120-182	2,18	
	200-500	1,14	
	500-750	2,85	
Zn-bentonit	31-284	12,41	18,19
	284-848	4,17	
N-bentonit	30-200	7,14	
	200-500	5,69	
	500-750	4,55	

Tablo 8.Ünye Bentonitin ve N-bentonit kompozitin DSC verileri.

Maddeler	Sıcaklık °C	DSCmax (°C)	ΔH (mJmg⁻¹)
Ünye Bentonit	30-120	102	47.7
	120-182	171	7.05
	200-500	-	-
N-bentonit	30-120	72	3.96
	120-200	107	8.34
	200-500	356	- 0.54

Tablo 9. Ünye Bentonitin IR spektrumuna ait titreşim bantları.

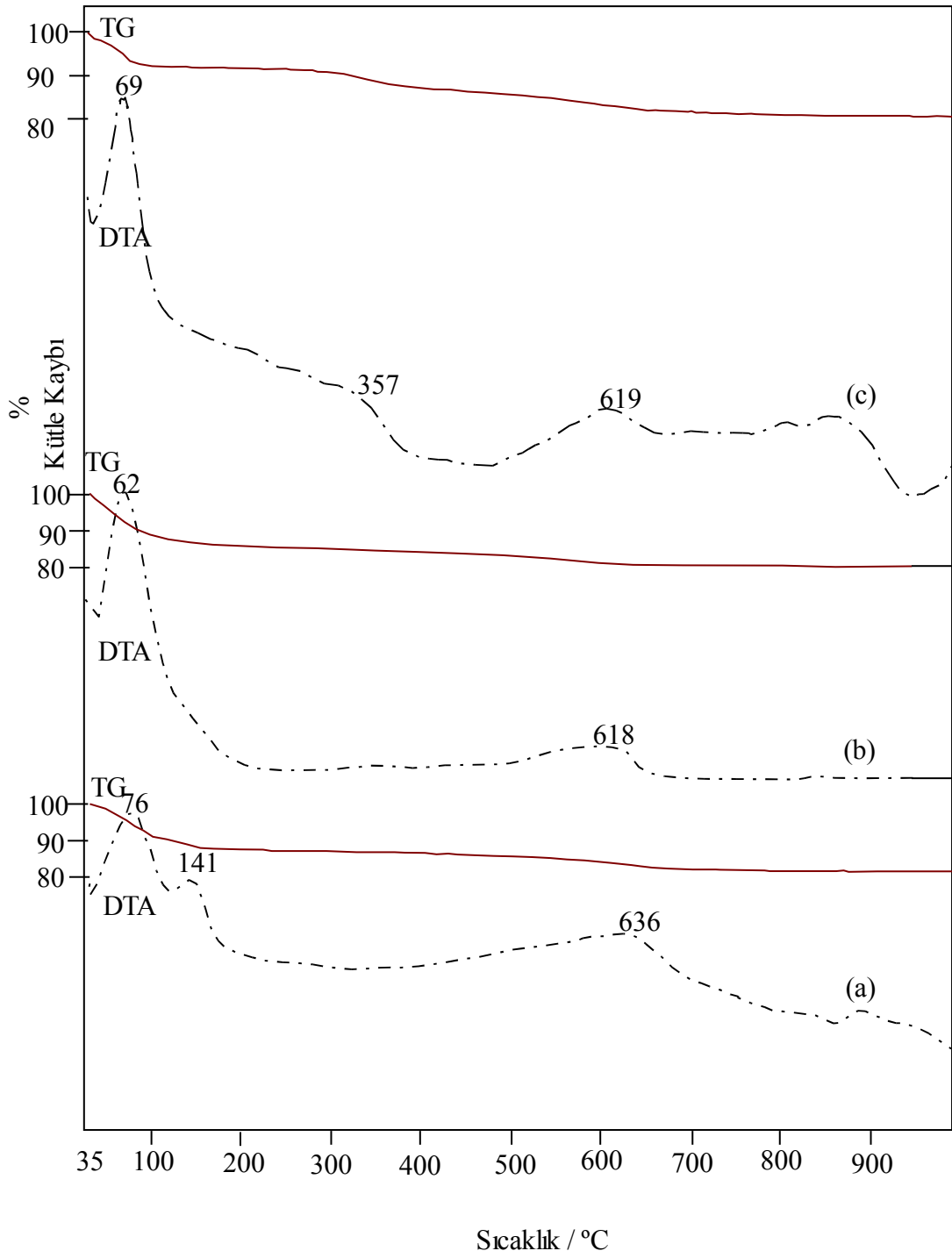
Dalga Sayısı(cm⁻¹)	Titreşim türü
3620	Al-Al-OH OH gerilmesi
3434	H-O-H hidrojen bağlı su gerilmesi
1638	Suyun OH eğilmesi
1111	Si-O gerilmesi
1031	Si-O-Si gerilmesi
910	Al-Al-OH eğilme
834	Mg-Al-OH eğilme
790	Si-O gerilmesi(kuartz)
698	Si-O gerilmesi(dolomit)
520	Al-O-Si gerilmesi

Tablo 10. N-bentonitin IR spektrumuna ait titreşim bantları.

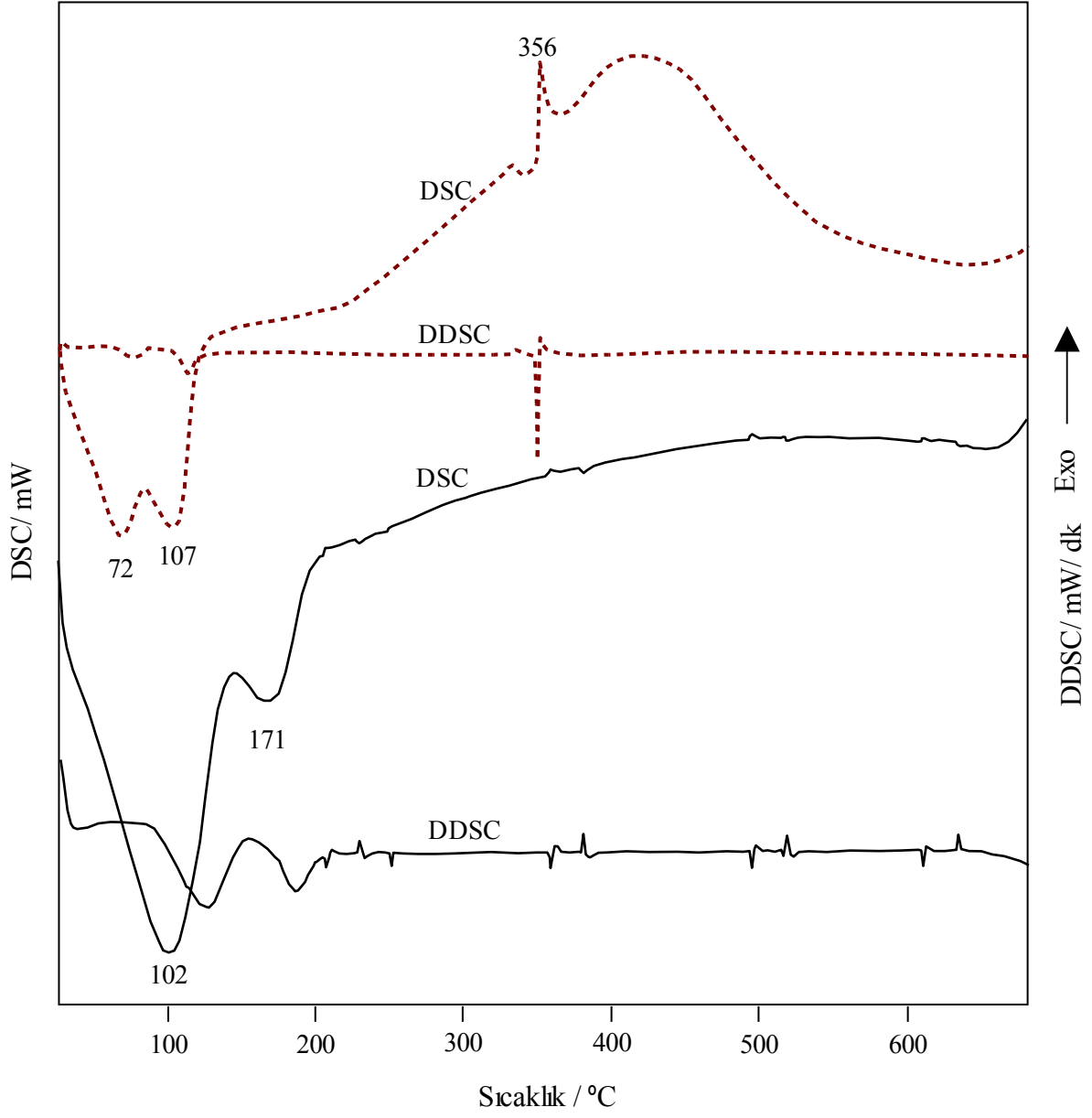
Dalga Sayısı (cm⁻¹)	Titreşim türü
1531,1506	C=C iskelet gerilmesi
1484,1462,1451 1369,1363	C-H eğilme(düzlem içi) (alifatik)
1229,1212	C-O gerilme (karboksil)
1423,1412	OH eğilme(düzlem içi)
1259	C-O gerilme (eter)
1607	COO ⁻ gerilme (antisimetrik)
1390	COO ⁻ gerilme (simetrik)

Tablo 11. Ham, Zn- ve N-bentonitlerin yüzey alanları.

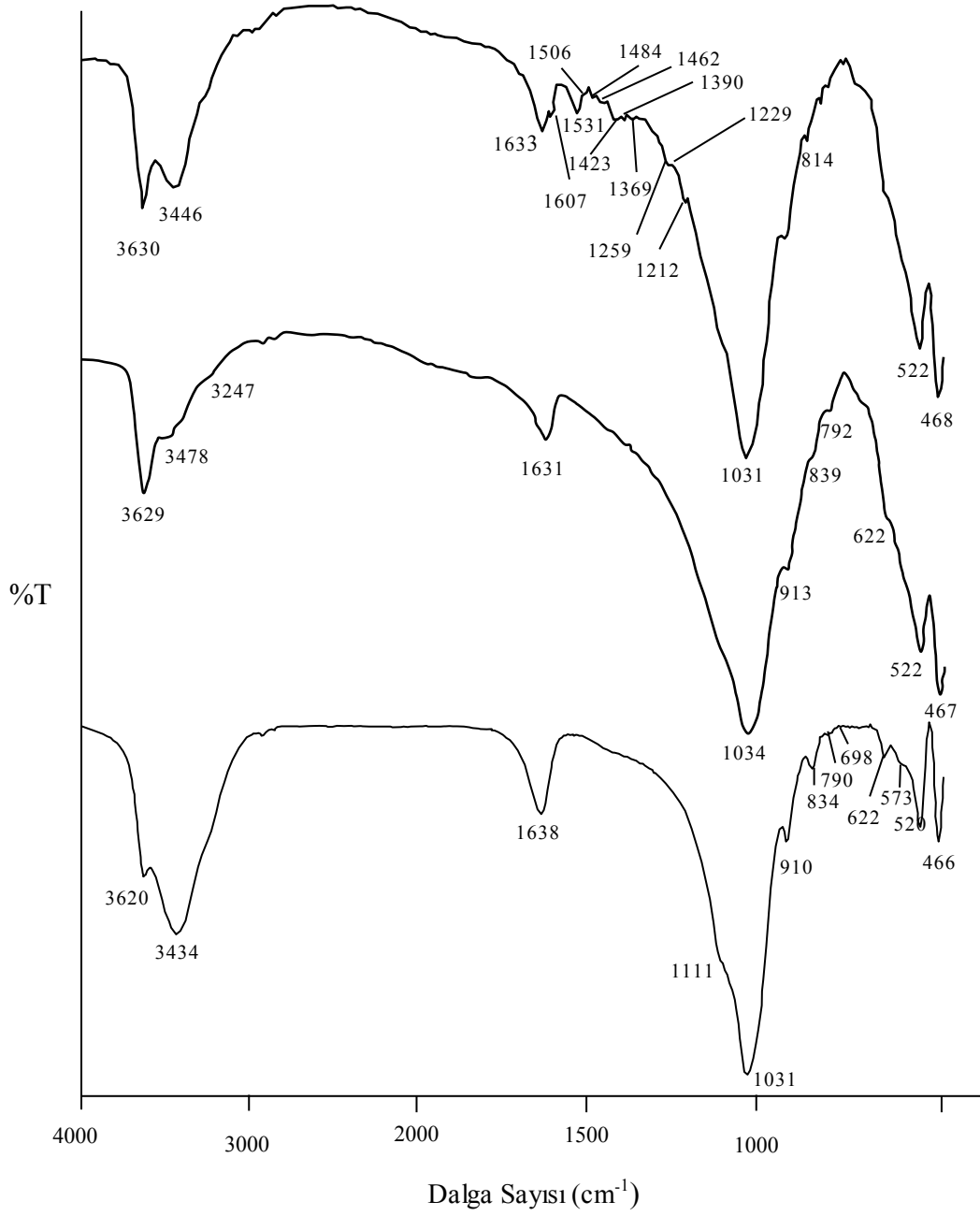
Numune	Yüzey alanı (m²g⁻¹)	İyon yarıçapı (Å)
Ünye Bentonit	35,0±1,1	-
Zn-bentonit	48,0±1,4	0,74
N-bentonit	4±0,2	-



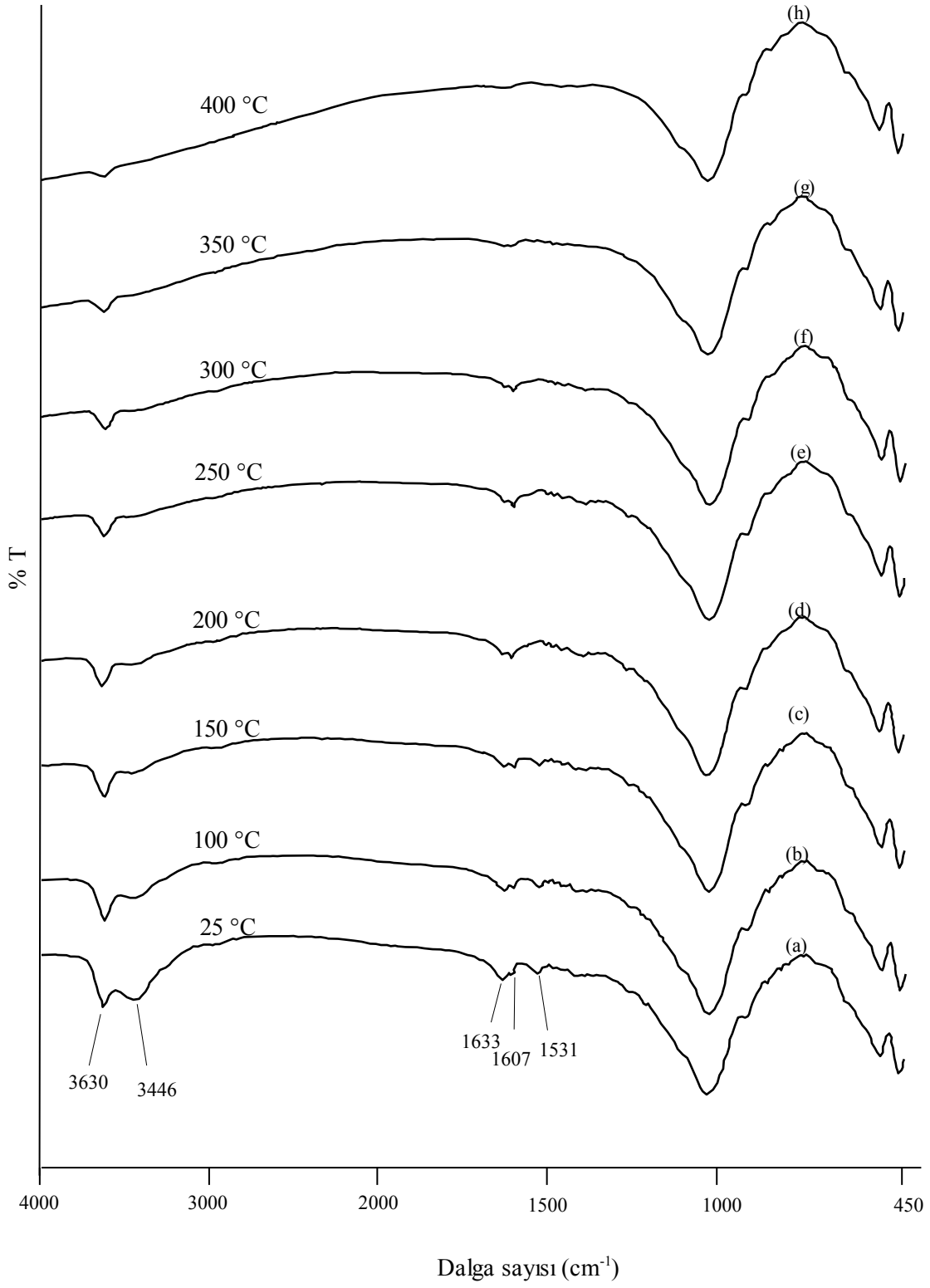
Şekil 27. a) Ünye Bentonit, b) Zn-bentonit c) N-bentonit kompleksinin termal analiz eğrileri



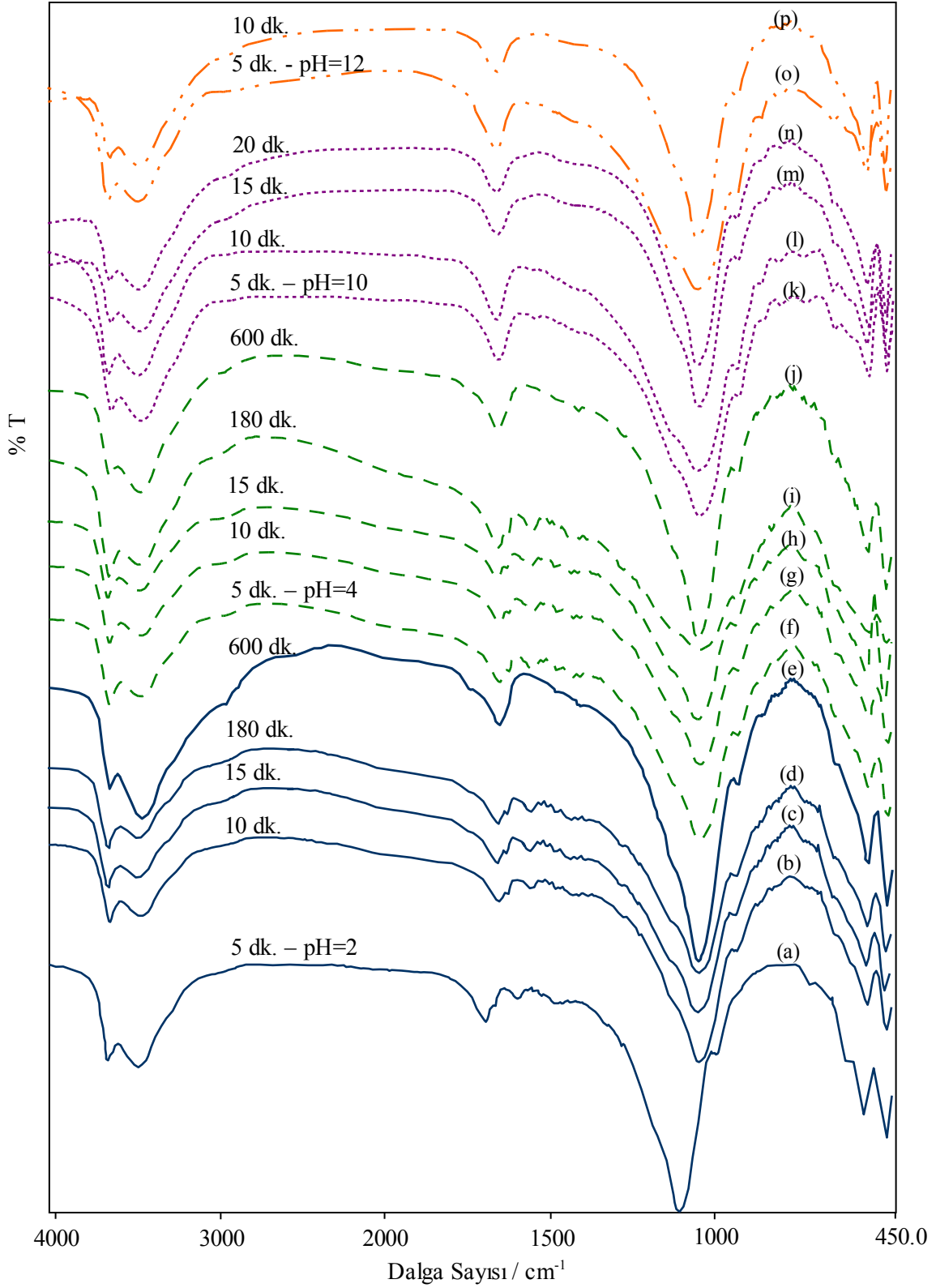
Şekil 28. a) Ünye Bentonit, b) N-bentonit kompleksinin termal analiz eğrileri (DSC, DDSC)



Şekil 29. a) Ünye Bentonitin ,b) Zn-bentonitin, c) N-bentonit kompleksinin, oda sıcaklığındaki IR Spektrumları.



Şekil 30. N-bentonit kompleksinin oda sıcaklığında (a) ve 100 ile 400 °C arasında 50 °C arttırılarak alınan IR Spektrumları (b-h)



Şekil 31. N-bentonit kompleksinden oda sıcaklığında, farklı pH ve sürelerde naproksen molekülünün desorpsiyonunun ardından alınan IR spektrumları (a-p).

Tablo 12. Ünye Bentonitin x-ışınları toz kırınım verileri.

Madde	Kırınım	2θ (açı)
Ünye Bentonit	001	6,06
	003	17,64
	020-110	19,74
	Kuartz	21,76
	Dolomit	23,24
	Kuartz	26,74
	Dolomit	29,72
	130-200	35,12
	060	61,74

Tablo 13. Ünye Bentonitin, PyY-bentonit kompleksinin termal analiz verileri.

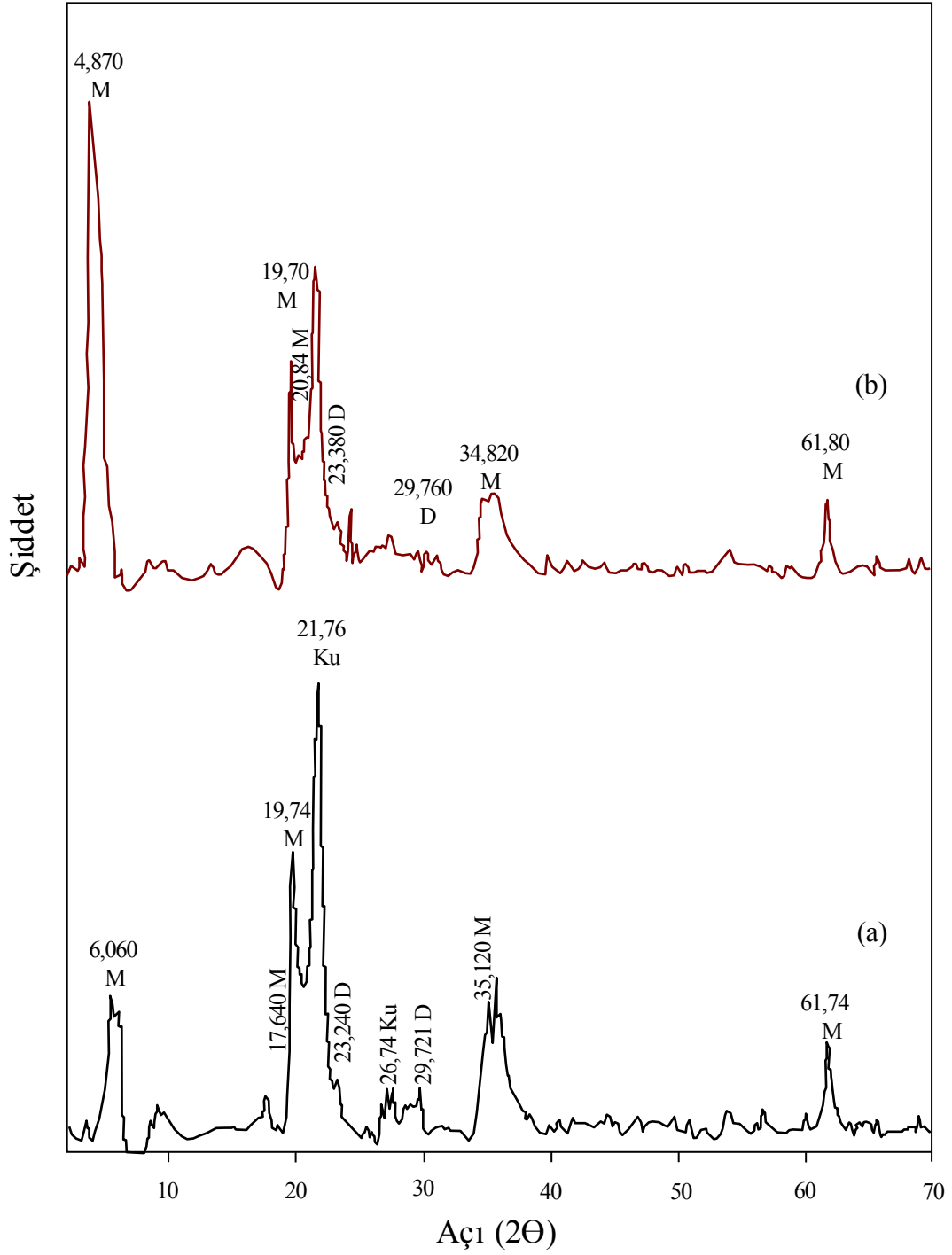
Numuneler	DSC_{max} (°C)	ΔH (mJmg⁻¹)	DTA_{max} (°C)	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle kaybı (%)	Toplam Kütle Kaybı (%)
Ünye Bentonit	102	47.7	92	30-150	9	14,1
	171	7.05	162	150-200	1,2	
	-	-	-	200-500	1,4	
	-	-	682	500-750	2,5	
PyY Bentonit	78	46,5	87	30-150	11,2	17,7
	178	3,33	170	150-200	1,1	
	403	-4,65	430	200-500	3,1	
	-	-	630	500-750	2,3	

Tablo 14. Ham Ünye Bentonitin IR spektrumuna ait titreşim bantları.

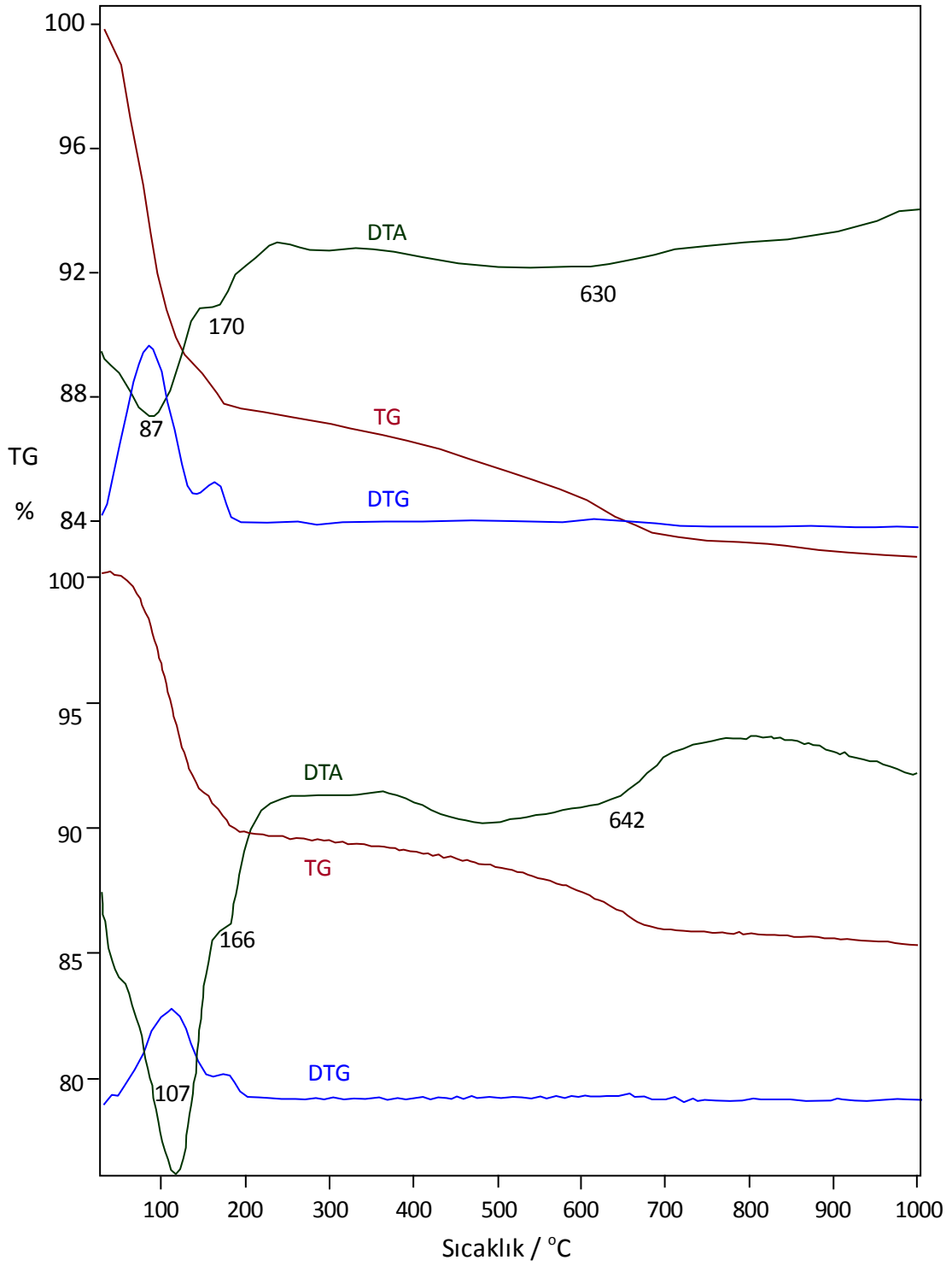
Dalga Sayısı(cm⁻¹)	Titreşim türü
3620	Al-Al-OH OH gerilmesi
3434	H-O-H hidrojen bağlı su gerilmesi
1638	Suyun OH eğilmesi
1111	Si-O gerilmesi
1031	Si-O-Si gerilmesi
910	Al-Al-OH eğilme
834	Mg-Al-OH eğilme
790	Si-O gerilmesi(kuartz)
698	Si-O gerilmesi(dolomit)
520	Al-O-Si gerilmesi

Tablo 15. PyY-Bentonitin IR spektrumuna ait titreşim bantları.

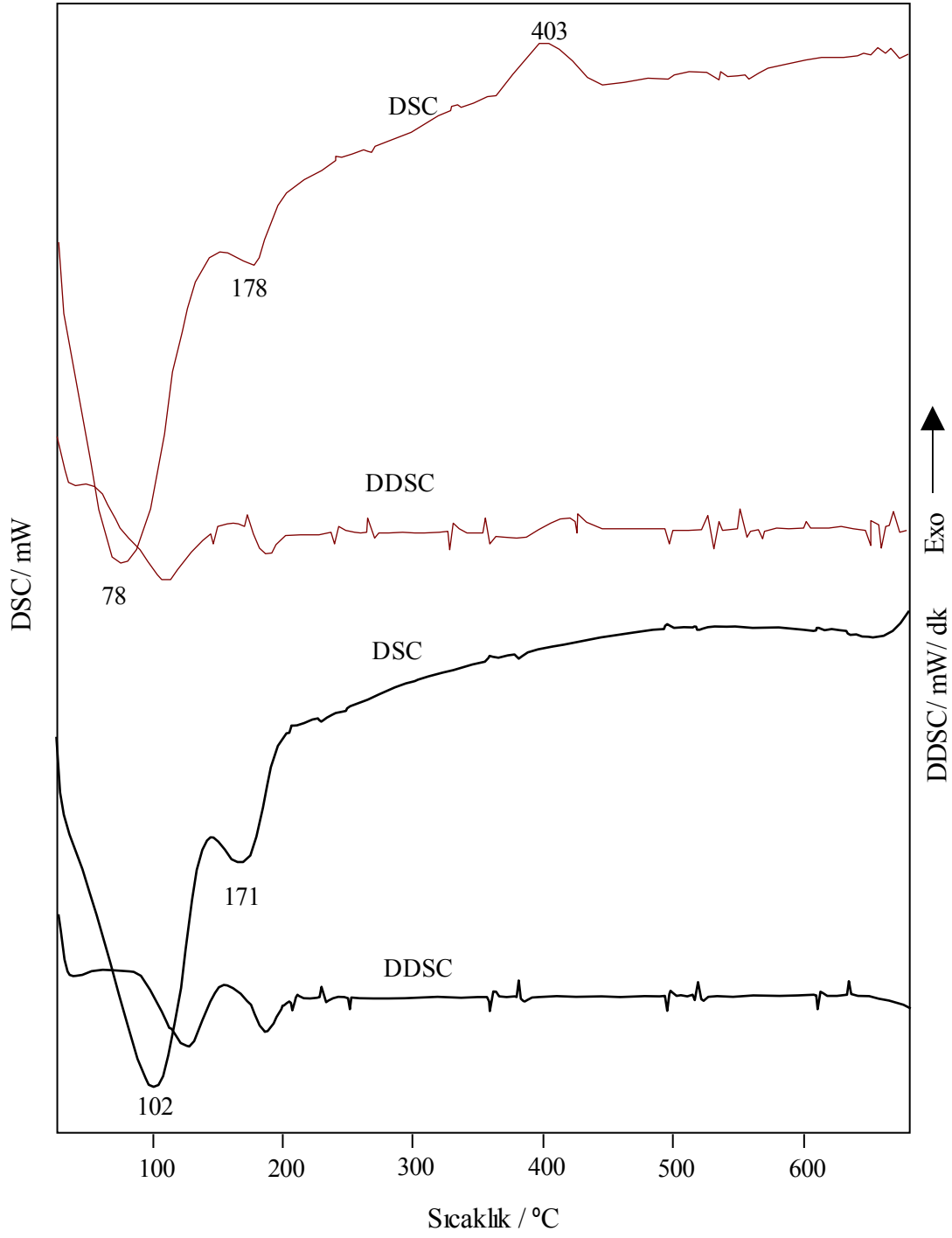
Dalga Sayısı (cm⁻¹)	Titreşim türü
1654, 1608, 1531, 1506,1464	C=C iskelet gerilmesi
1457,1436,1418 ,1397	C-H eğilme (düzlem içi) (alifatik)
1594	C=N eğilme
1361, 1329,1309	N-C eğilme
1286	C-O-C asimetrik gerilme



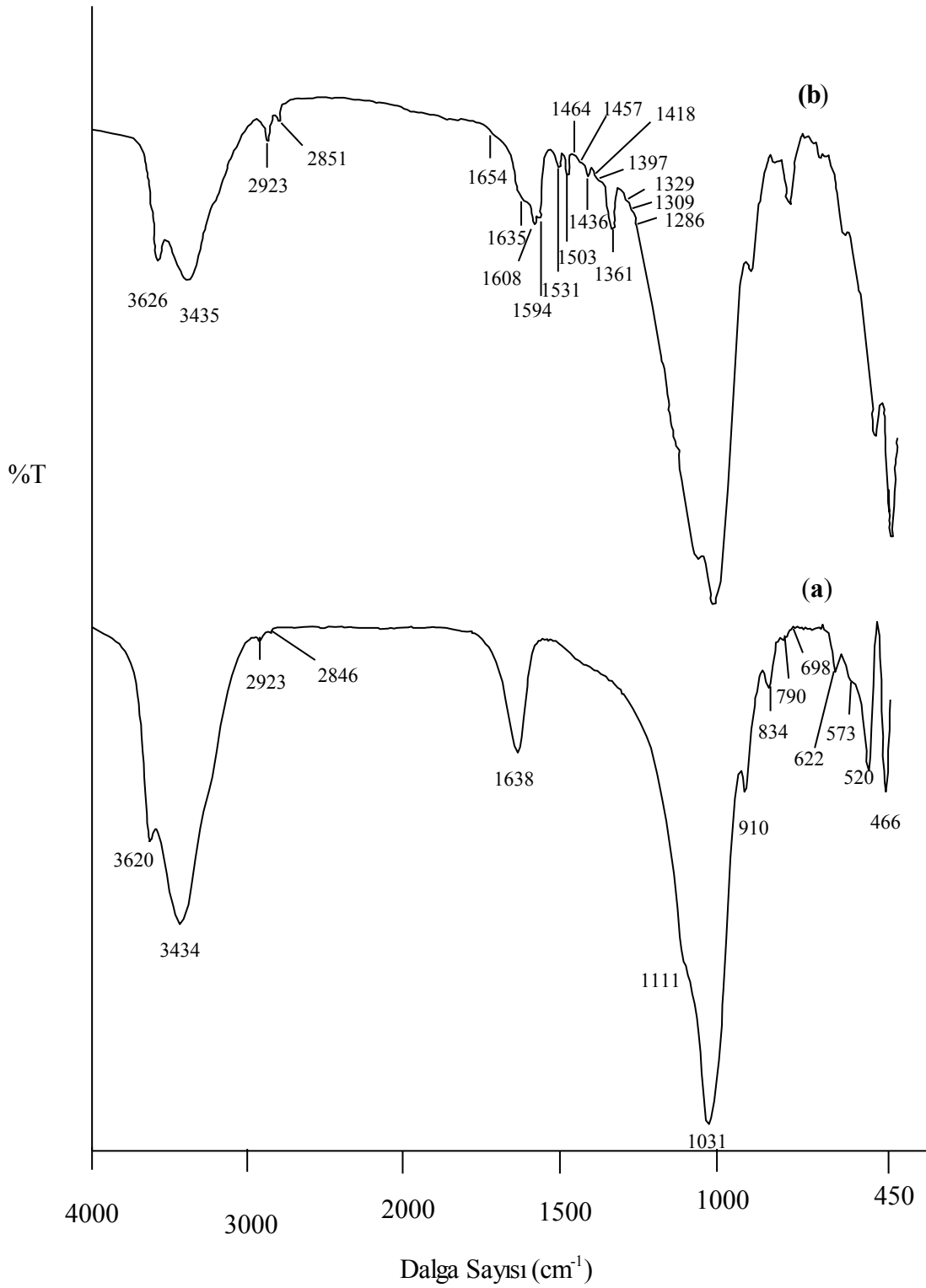
Şekil 32. a) Ünye Bentonit b) Pyronin Y- Bentonitin X- ışınları Spektrumları.



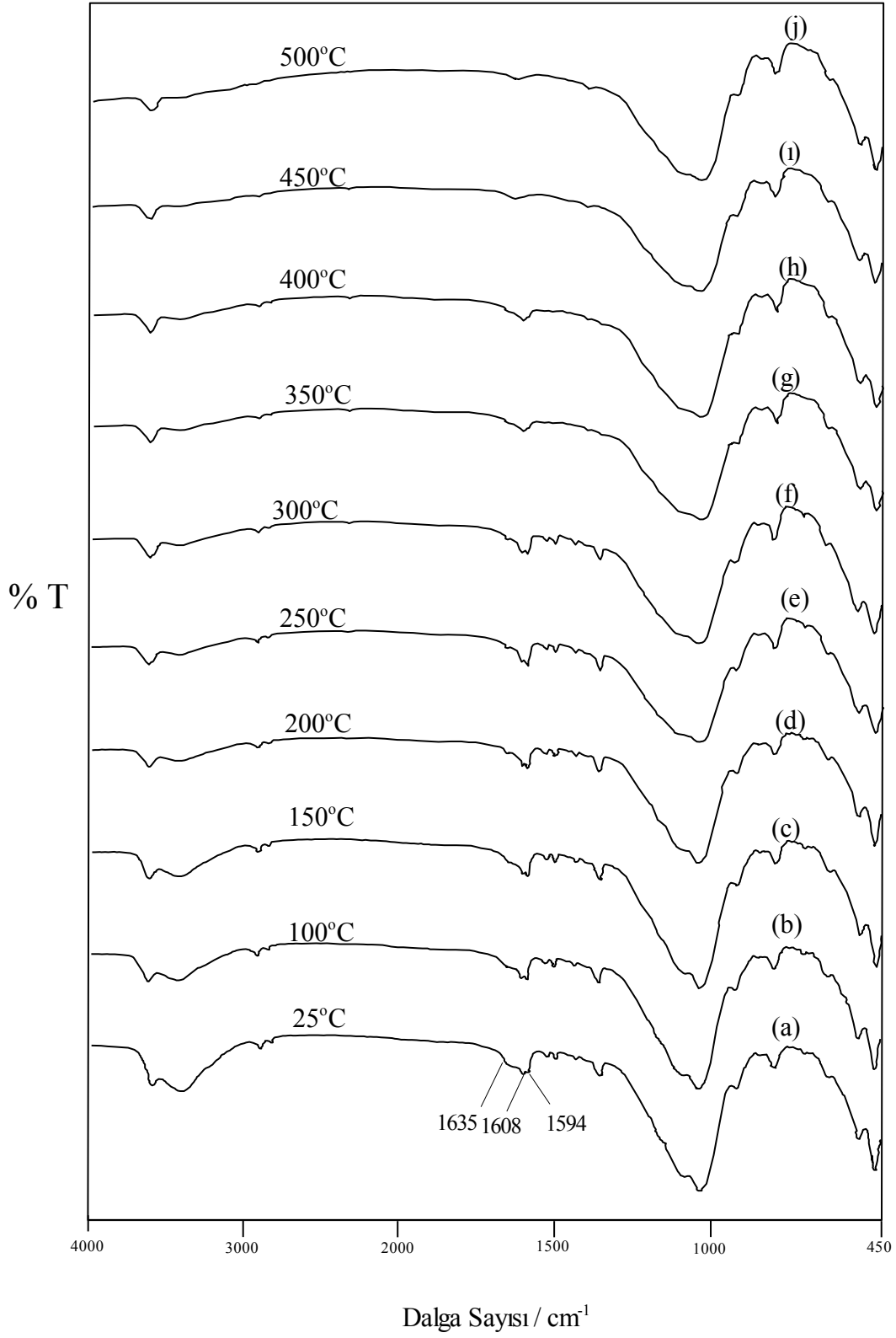
Şekil 33. a) Ünye Bentonit b) Py Y- Bentonit kompleksinin termal analiz eğrileri.



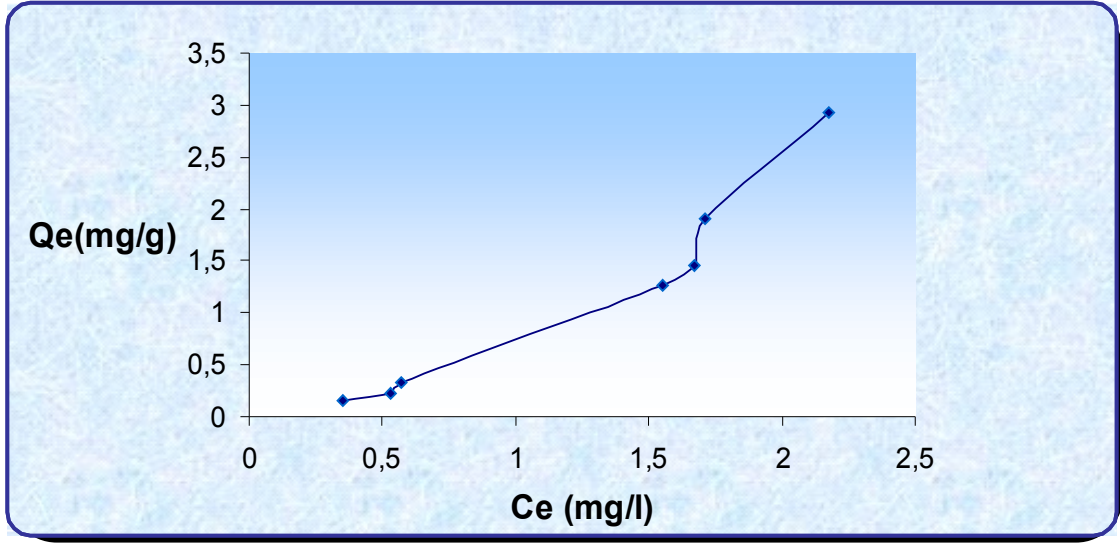
Şekil 34. a) Ünye Bentonitin, b) PyY-bentonit kompleksinin termal analiz eğrileri (DSC,DDSC)



Şekil 35. a) Ünye Bentonitin b) Pyronin Y-Bentonit kompleksinin oda sıcaklığındaki IR spektrumları.



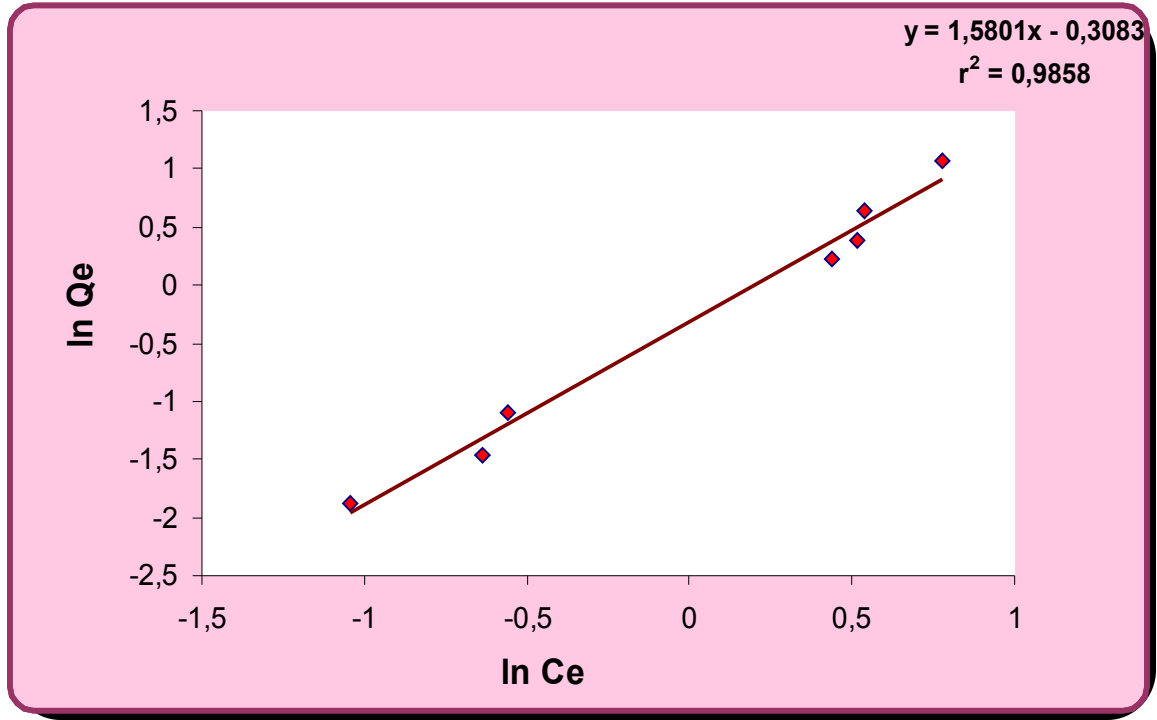
Şekil 36. PyY-bentonit kompleksinin oda sıcaklığında (a) ve 100-500 °C arasında 50 °C arttırılarak alınan IR Spektrumları (b-j).



Şekil 37. Ünye Bentonitin PyY adsorbsiyonuna eşlik eden denge adsorbsiyon izotermi .

Tablo 16. 25 °C' de Ünye Bentonitin PyY adsorbsiyonuna eşlik eden Freundlich izoterm verileri.

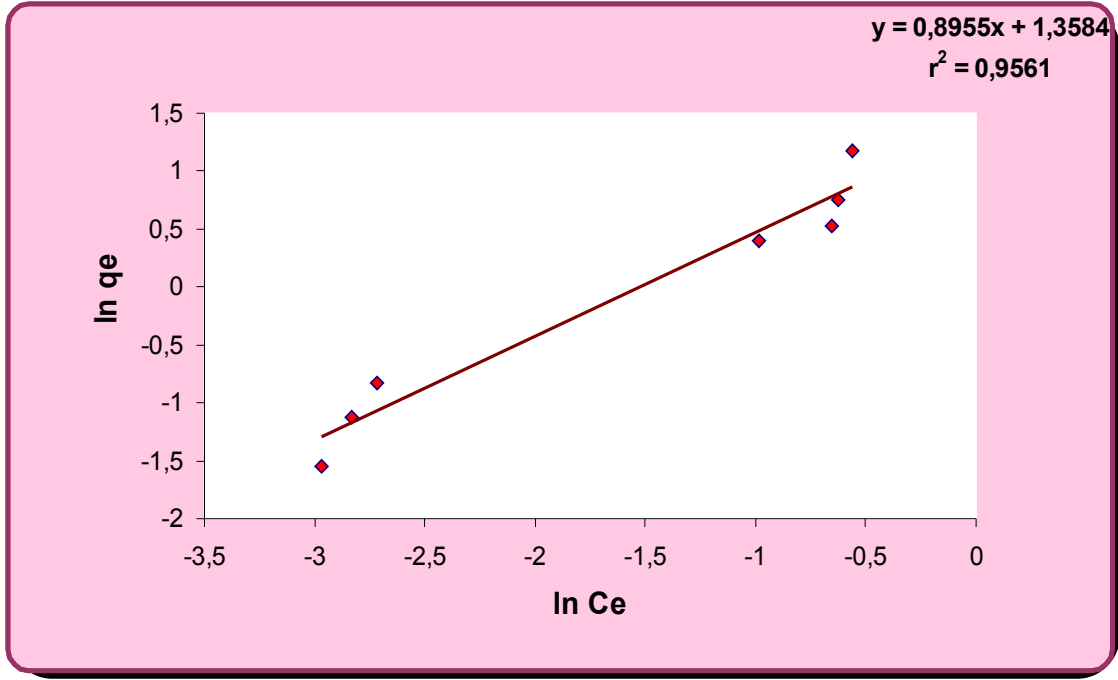
$C_0(M)$	$C_0(mg/L)$	$C_d(mg/L)$	$q_d(mg/g)$	$\ln C_d$	$\ln q_d$
$3,7 \times 10^{-6}$	1,12036	0,35216	0,15364	-1,04368	-1,87314
$5,5 \times 10^{-6}$	1,68054	0,52839	0,23043	-0,63793	-1,46780
$7,4 \times 10^{-6}$	2,24072	0,57259	0,33363	-0,55758	-1,09774
$2,59 \times 10^{-5}$	7,84252	1,54913	1,25868	0,43790	0,23006
$2,96 \times 10^{-5}$	8,96288	1,67388	1,45780	0,51514	0,37692
$3,7 \times 10^{-5}$	11,20360	1,71052	1,89862	0,53680	0,64113
$5,55 \times 10^{-5}$	16,80540	2,17229	2,92662	0,77580	1,07385



Şekil 38. 25°C'de Ünye Bentonitin PyY adsorpsiyonuna eşlik eden Freundlich izotermi.

Tablo 17. 30°C'de Ünye Bentonitin PyY adsorpsiyonuna eşlik eden Freundlich izoterm verileri.

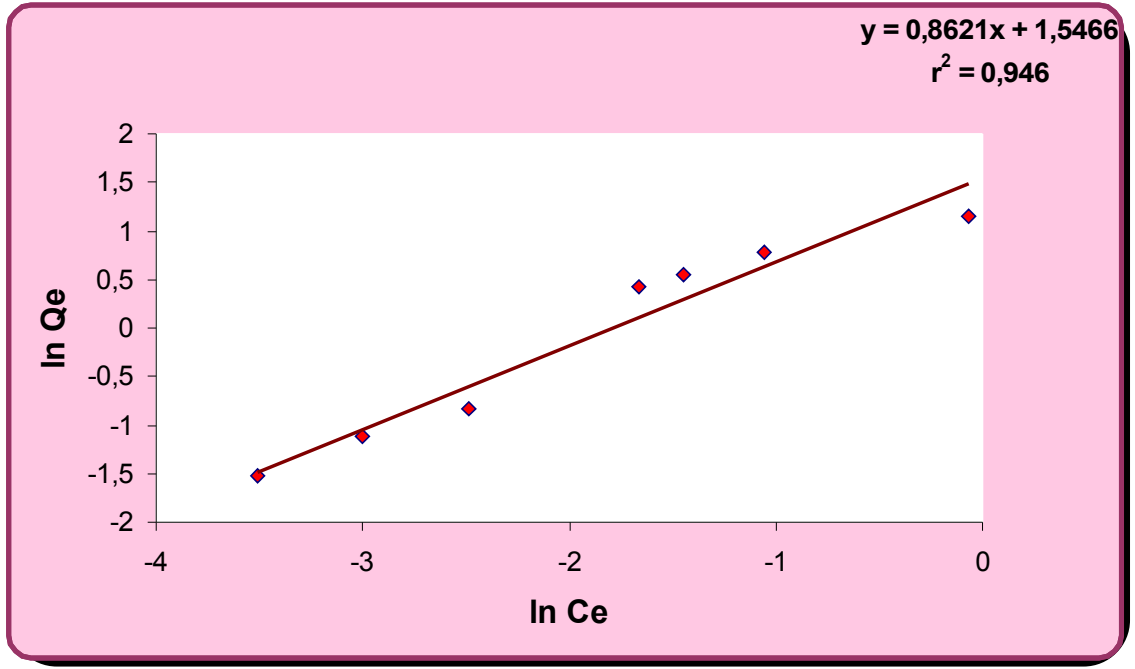
Co(mg/L)	Ca (mg/L)	qa(mg/g)	ln Ca	ln qa
1,12036	0,05140	0,21379	-2,96818	-1,54275
1,68054	0,05874	0,32436	-2,83465	-1,12590
2,24072	0,06608	0,43493	-2,71687	-0,83258
7,84252	0,37446	1,49361	-0,98227	0,40120
8,96288	0,52131	1,68831	-0,65141	0,52373
11,2036	0,53599	2,13352	-0,62363	0,75777
16,8054	0,57271	3,24654	-0,55738	1,17759



Şekil 39. 30°C'de Ünye Bentonitin PyY adsorpsiyonuna eşlik eden Freundlich izotermi.

Tablo 18. 35°C'de Ünye Bentonitin PyY adsorpsiyonuna eşlik eden Freundlich izoterm verileri.

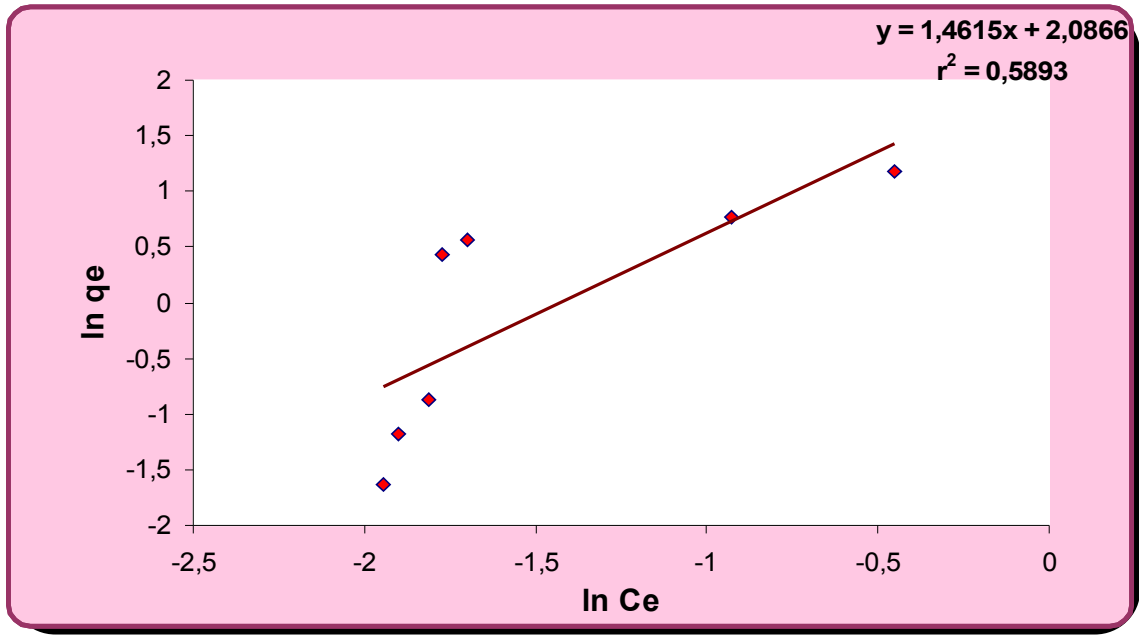
Co(mg/L)	Ca (mg/L)	qa(mg/g)	ln Ca	ln qa
1,12036	0,02993	0,21809	-3,50898	-1,52286
1,68054	0,04988	0,32613	-2,99815	-1,12045
2,24072	0,08313	0,43152	-2,48733	-0,84045
7,84252	0,18954	1,53060	-1,66315	0,42566
8,96288	0,23609	1,74536	-1,44352	0,55696
11,2036	0,34915	2,17089	-1,05224	0,77514
16,8054	0,93440	3,17420	-0,06785	1,15506



Şekil 40. 35°C'de Ünye Bentonitin PyY adsorpsiyonuna eşlik eden Freundlich izotermi.

Tablo 19. 40°C'de Ünye Bentonitin PyY adsorpsiyonuna eşlik eden Freundlich izoterm verileri.

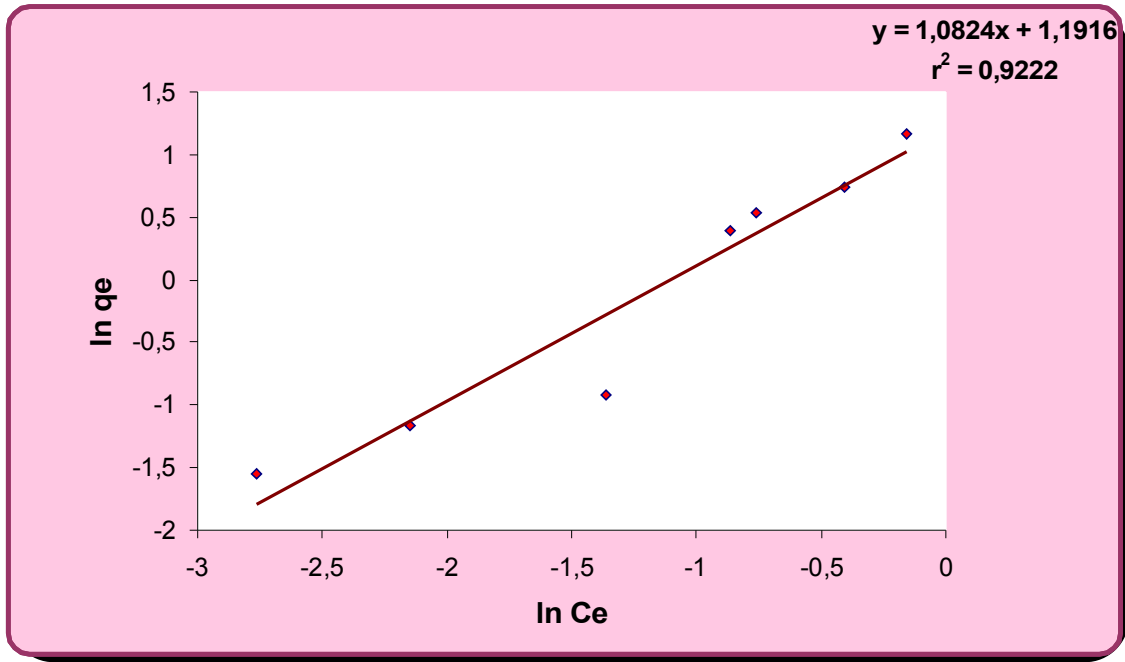
Co(mg/L)	Ca (mg/L)	qa(mg/g)	ln Ca	ln qa
1,12036	0,14299	0,19547	-1,94500	-1,63232
1,68054	0,14964	0,30618	-1,89954	-1,18358
2,24072	0,16294	0,41556	-1,81438	-0,87814
7,84252	0,16959	1,53459	-1,77438	0,42826
8,96288	0,18289	1,75600	-1,69887	0,56304
11,2036	0,39571	2,16158	-0,92708	0,77084
16,8054	0,63513	3,23405	-0,45393	1,17374



Şekil 41. 40°C'de Ünye Bentonitin PyY adsorpsiyonuna eşlik eden Freundlich izotermi.

Tablo 20. 45°C'de Ünye Bentonitin PyY adsorpsiyonuna eşlik eden Freundlich izoterm verileri.

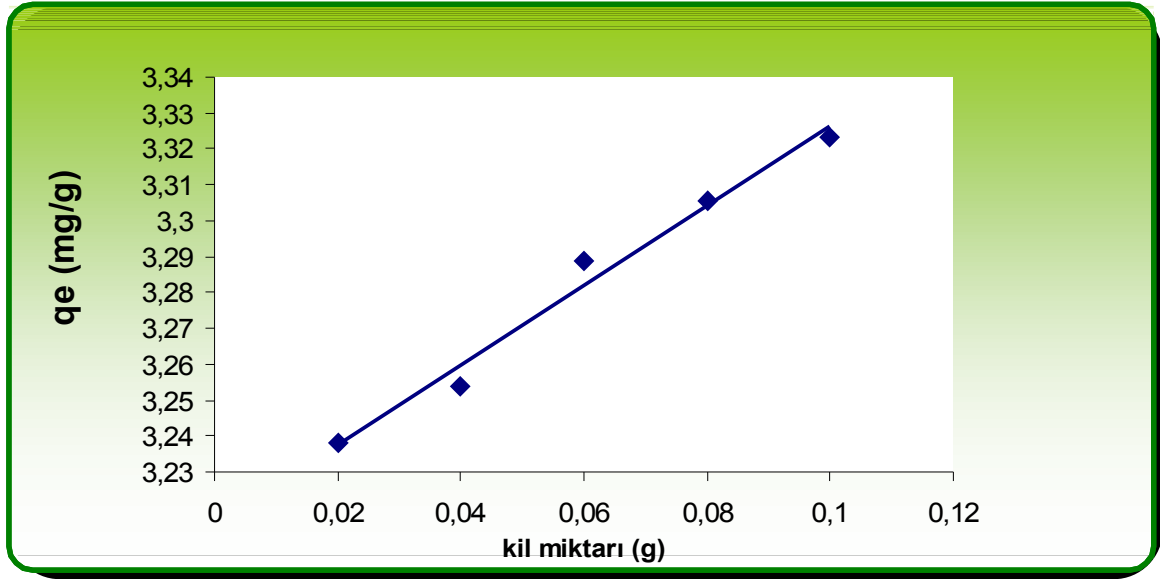
$C_0(M)$	$C_0(mg/L)$	$C_d(mg/L)$	$q_d(mg/g)$	$\ln C_d$
1,12036	0,06318	0,21144	-2,76176	-1,55383
1,68054	0,11638	0,31283	-2,15085	-1,16209
2,24072	0,25605	0,39693	-1,36240	-0,92398
7,84252	0,42231	1,48404	-0,86201	0,39477
8,96288	0,46886	1,69880	-0,75744	0,52992
11,2036	0,66838	2,10704	-0,40290	0,74529
16,8054	0,85460	3,19016	-0,15713	1,16007



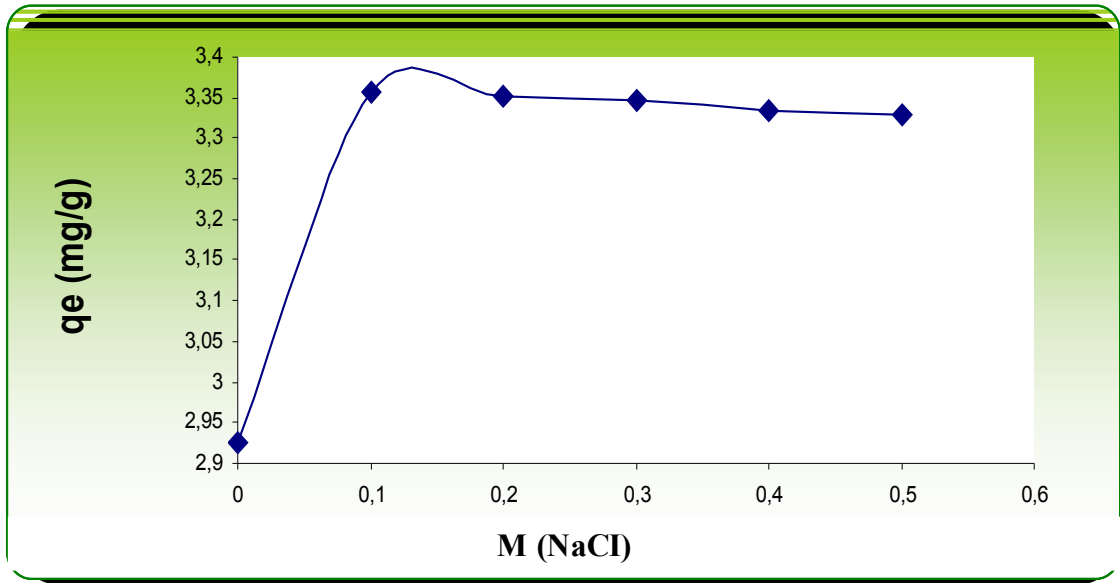
Şekil 42. 45°C'de Ünye Bentonitin PyY adsorpsiyonuna eşlik eden Freundlich izotermi.

Tablo 21. Ünye Bentonitin farklı sıcaklıklardaki PyY adsorpsiyonuna eşlik edeb Freundlich izoterm sabitleri.

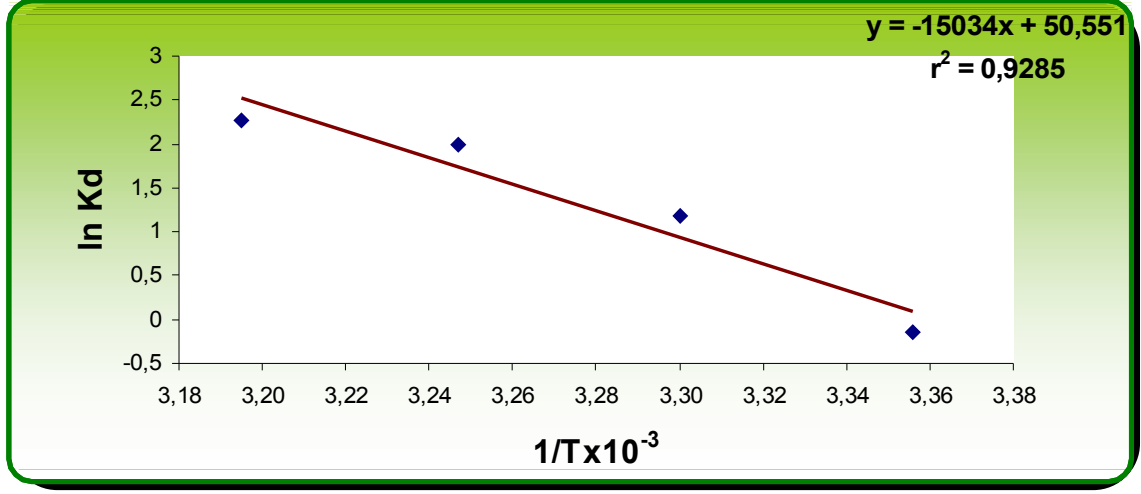
Sıcaklık (°C)	r^2	K_f	n
25	0,9858	0,7347	0,6329
30	0,9561	3,89	1,1167
35	0,9460	4,6955	1,16
40	0,5893	8,0575	0,6842
45	0,9222	3,2920	0,9239



Şekil 43. Farklı kil miktarlarının Pyronin Y adsorpsiyonuna etkisi.



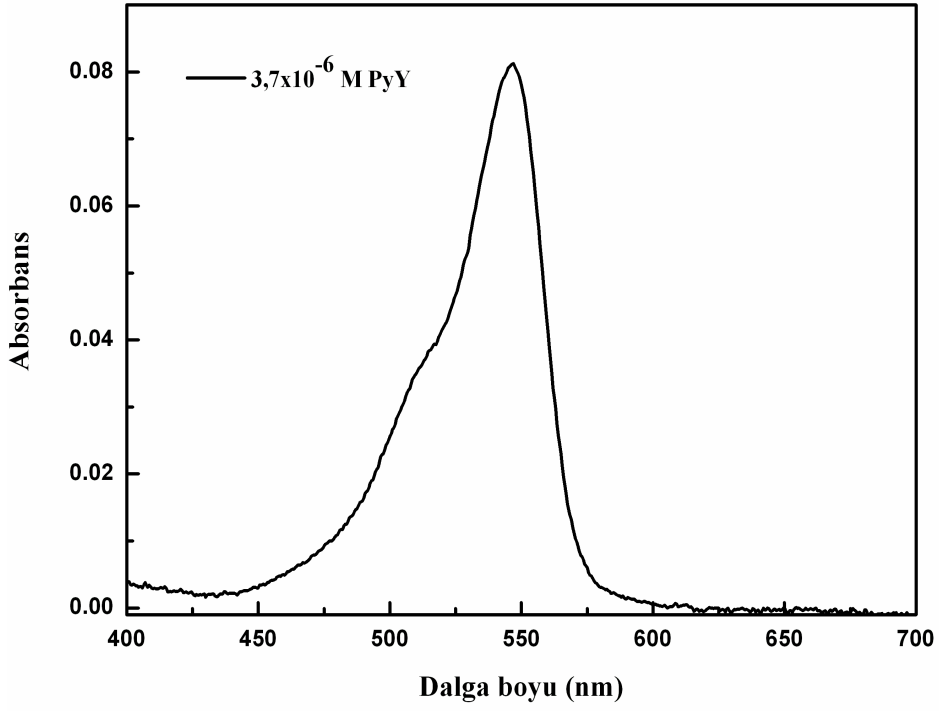
Şekil 44. Ünte Bentonitin PyY adsorpsiyonuna İyon şiddetinin etkisi.



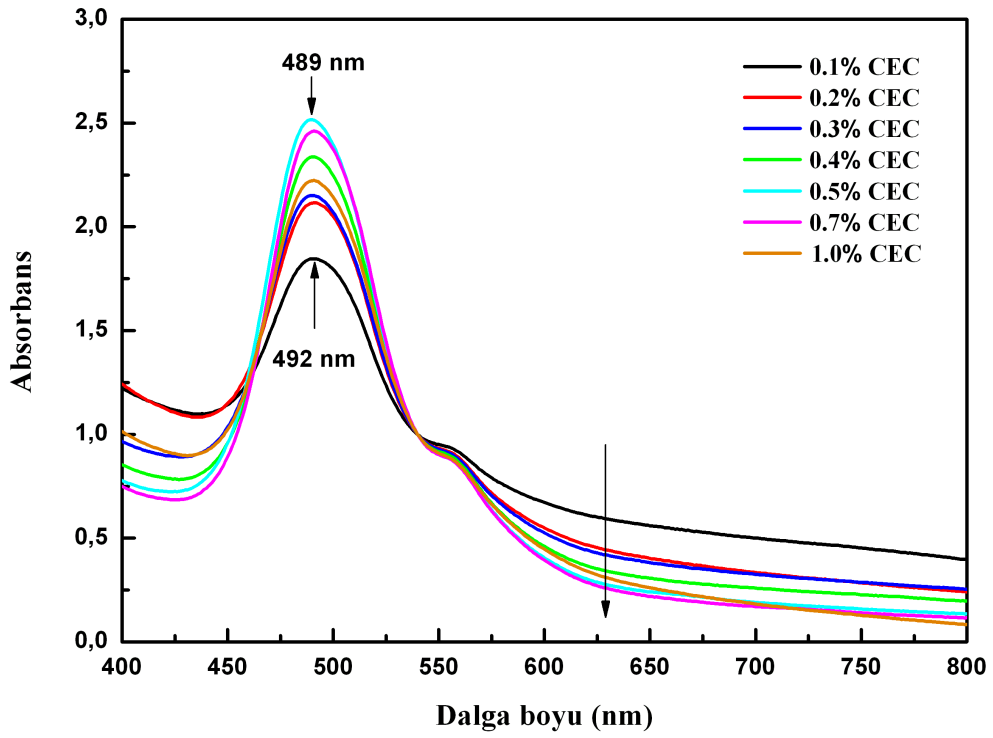
Şekil 45. Ünye Bentonitin PyY adsorpsiyonunda dağılma katsayısının sıcaklığa bağlılığı.

Tablo 22. Ünye Bentonitin PyY adsorpsiyonuna ait termodinamik verileri.

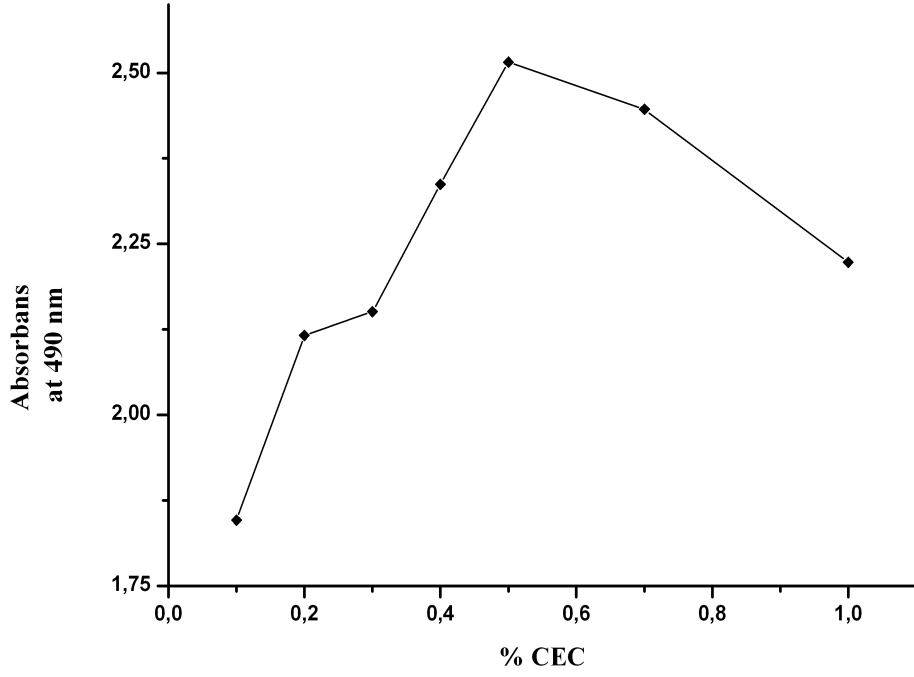
ΔH ($Jmol^{-1}$)	ΔS ($Jmol^{-1}K^{-1}$)	ΔG ($Jmol^{-1}$)					r^2
		298 K	303 K	308 K	313 K	318 K	
124992,676	420,281	-251,066	-2352,467	-4453,872	-6555,277	-8656,682	0,929



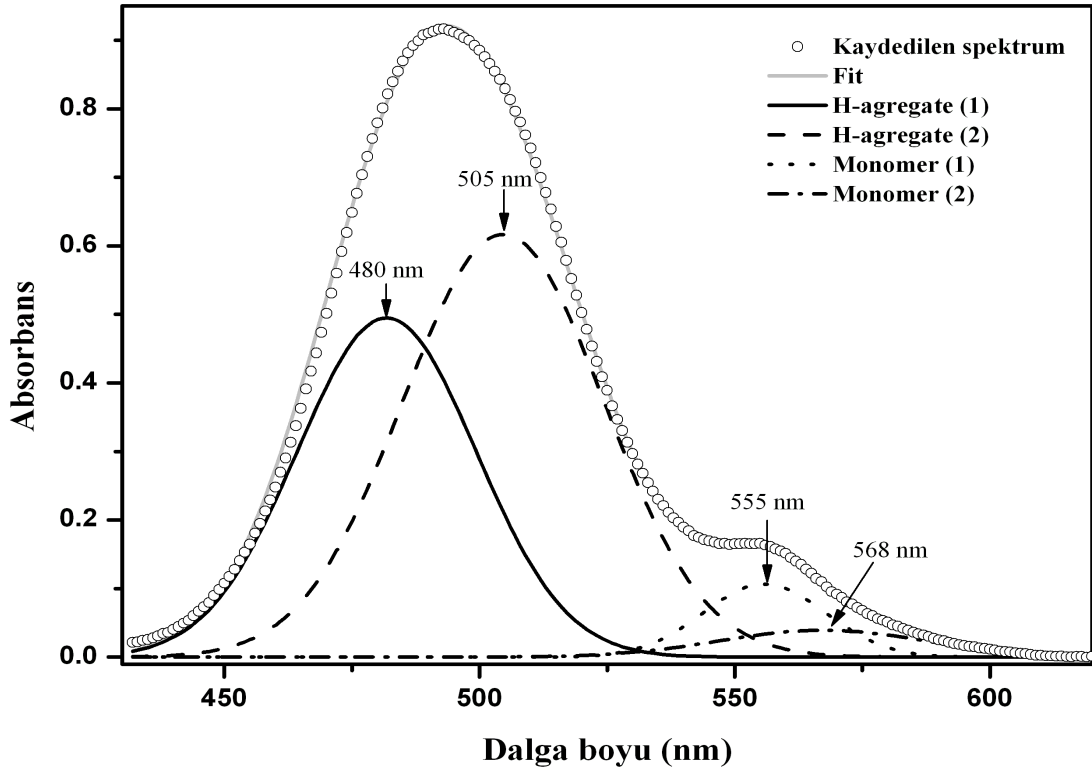
Şekil 46. $3,7 \times 10^{-6}$ M PyY'nin saf su içerisinde absorpsiyon spektrumu.



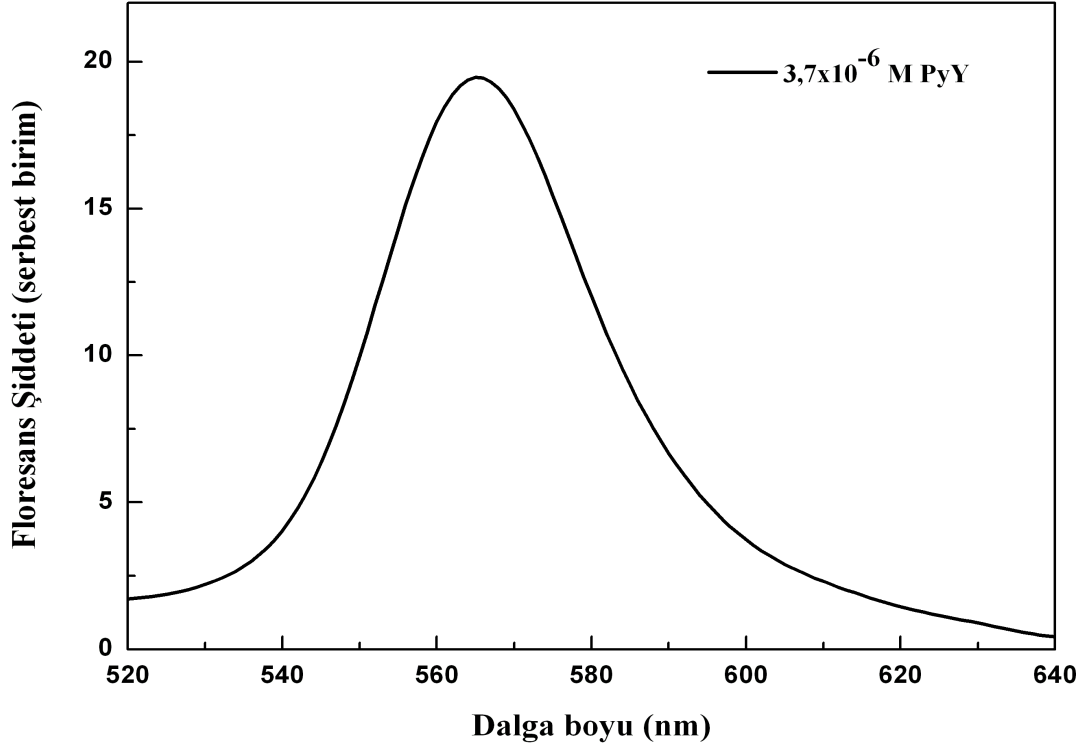
Şekil 47. Farklı CEC oranlarında Ünye Bentonit ile PyY etkileşiminin ardından elde edilen süzüntülerin adsorpsiyon spektrumları.



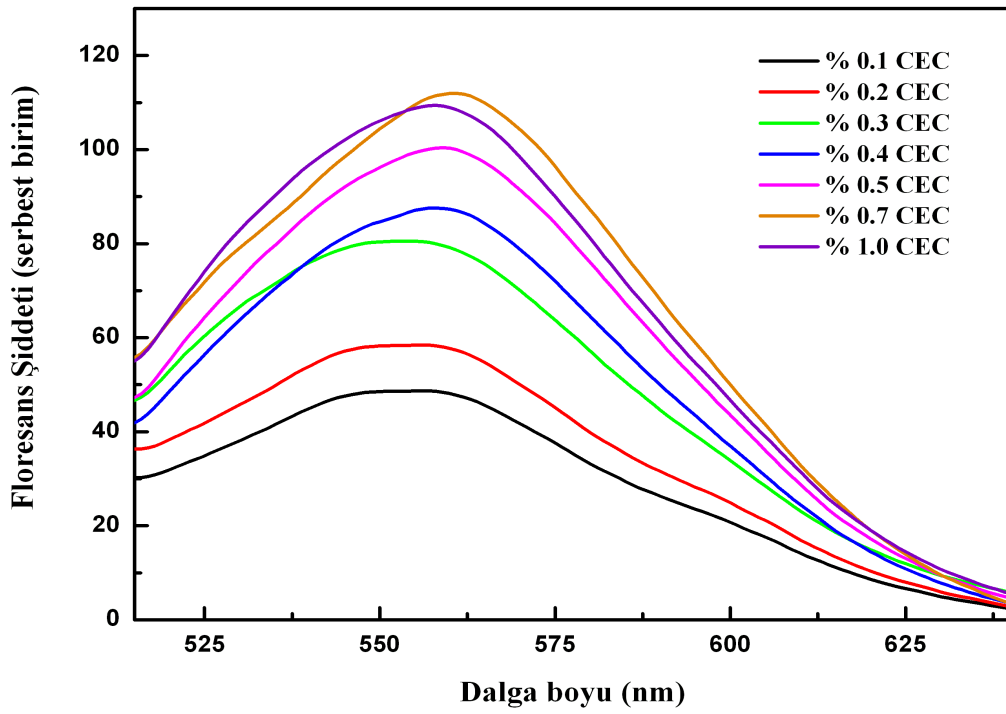
Şekil 48. % CEC'e karşı H-agregatın 490 nm deki absorbansları.



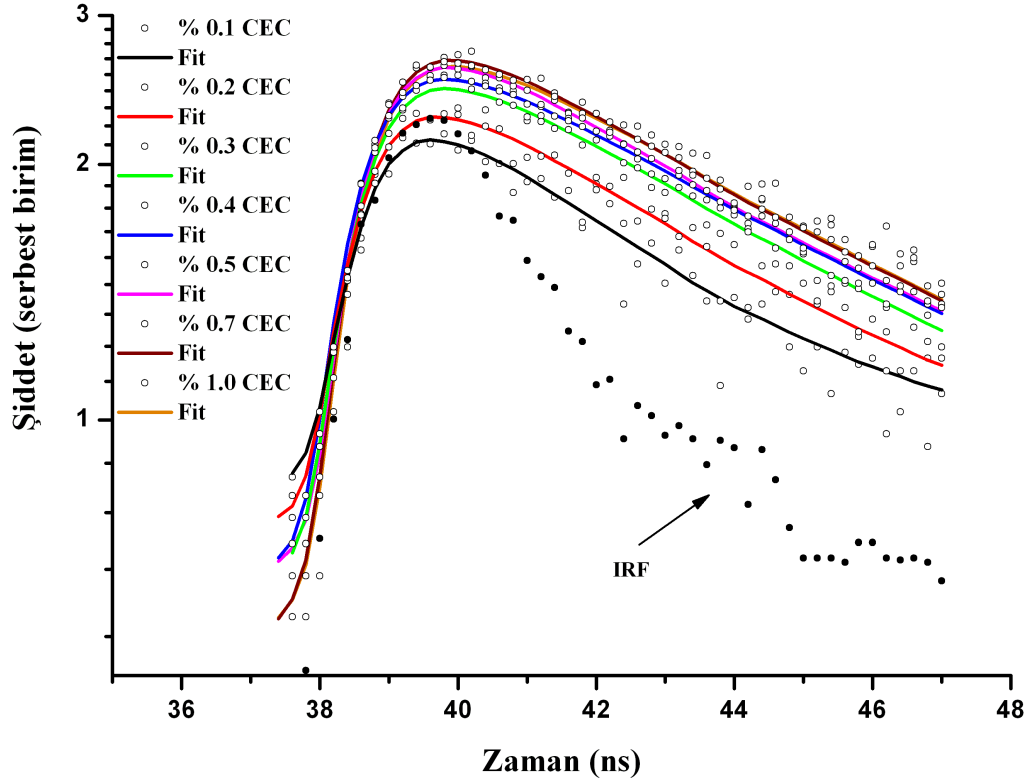
Şekil 49. %0,1 CEC oranında Bentonit ile PyY etkileşiminin ardından elde edilen süzütünün bileşenlerine ayrılmış adsorpsiyon spekturumu.



Şekil 50. $3,7 \times 10^{-6}$ M PyY saf su içerisinde alınan floresans spektrumları.



Şekil 51. Farklı CEC oranlarında Ünye Bentonit ile PyY etkileşiminin ardından elde edilen süzüntülerin floresans spektrumları.



Şekil 52. Farklı CEC oranlarında Ünye Bentonit ile PyY etkileşiminin ardından elde edilen süzüntülerin floresans durulma spektrumları.

Tablo 23. Farklı CEC oranlarında Ünye Bentonit ile PyY etkileşiminin ardından elde edilen süzüntülerin hesaplanan floresans ömürleri ve bazı spektral değerleri.

% CEC	$\lambda_{\text{abs}}(\text{H agregat})$	$\lambda_{\text{abs}}(\text{Monomer})$	λ_{fluo}	$\tau(\text{ns})$	χ^2
0.1	492	~553	555	1.14±0.02	0.88
0.2	492	~553	555	1.27±0.05	0.80
0.3	491	~553	555	1.27±0.03	0.75
0.4	491	~553	558	1.31±0.08	0.70
0.5	489	~553	559	1.16±0.07	0.74
0.1	491	~553	561	1.18±0.02	0.84
1.0	491	~553	558	1.27±0.06	0.72

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

4.1.Ham Bentonitin Kimyasal Analiz Sonuçları

Ham Ünye bentonitinin kimyasal analiz sonuçları Tablo 5’de verilmiştir. SiO_2 miktarının yüksek çıkması tetrahedral tabakalarda çoğunlukla Si atomunun yer aldığını ve tetrahedral yer değiştirmenin çok fazla olmadığını gösterirken, Al_2O_3 , Fe_2O_3 ve MgO miktarları ise oktahedral tabakada çoğunlukla Al merkez atomlarının ve az miktarda Fe ve Mg atomlarının yer aldığını göstermektedir. MgO miktarının Fe_2O_3 miktarından dikkate değer ölçüde fazla çıkması oktahedral tabakada Fe atomlarından daha çok miktarda Mg atomlarının bulunduğunu belirtmektedir. Buna ilaveten gerek x-ışını verilerinden gerekse IR spektrumlarından MgO ve CaO miktarlarına olan dolomit katkısının da dikkate alınması gerektiği anlaşılmaktadır [82].

4.2.Bentonit Naproksen Etkileşmesinin Değerlendirilmesi

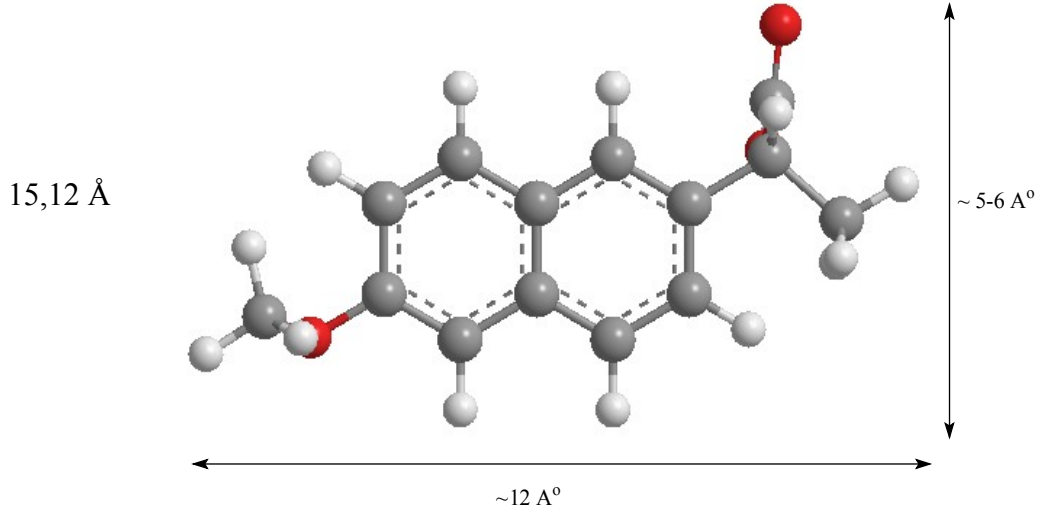
4.2.1. XRD Analizi Verileri

Ham Ünye Bentonitin x-ışını toz kırınım deseni Şekil 26’da gösterilmiştir. 5,76; 17,60; 19,84; 34,80 ve 61,84(20) değerlerinde ana Ca-montmorillonit bileşeninden kaynaklanan sırasıyla d_{001} , d_{003} , $d_{020-110}$, $d_{130-200}$ ve d_{060} kırınımına karşılık gelen pikler gözlenmiştir (Tablo 6) [82].

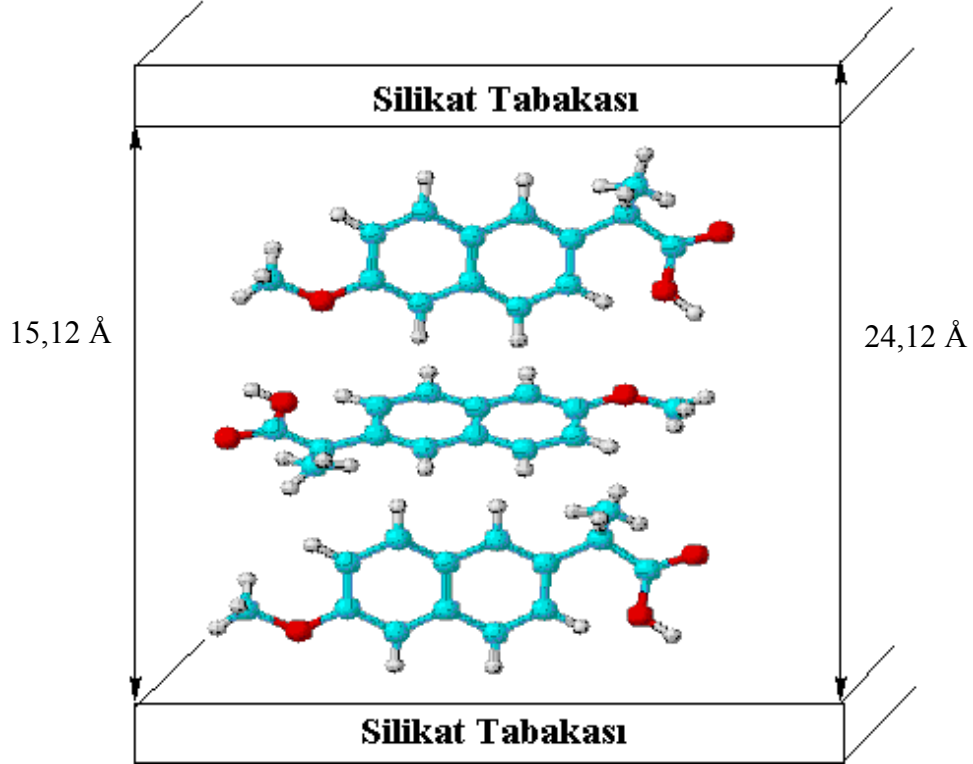
Bunlara ilaveten 20,88 ve 26,81(20) açılarında kuartz mineraline ait olan sırasıyla d_{100} ve d_{101} kırınımına karşılık gelen pikler ve 23,43 ve 29,83 (20) açılarında dolomite karşılık gelen pikler gözlenmiştir. Ayrıca 37,12; 40,33; 50,79; 31,64 (20) açılarında kuartz ve dolomitten kaynaklanan irili ufaklı bir takım pikler de mevcuttur. Montmorillonite ait d_{001} pikinin alanı diğer kuartz ve dolomit minerallerinden kaynaklanan pikin alanına oranlandığında bu safsızlıkların fazla miktarda olmadığı anlaşılmaktadır. Ayrıca bentonitin elementel analizinde Mg ve Ca oranının yüksek çıkması kristal örgüdeki magnezyum ve tabakalar arasındaki kalsiyum haricinde dolomitten gelen magnezyum ve kalsiyumun varlığını göstermektedir (Tablo 6). Beklendiği üzere tabakalar arasında Ca^{2+} ile K^+ kationlarının varlığından dolayı, Ünye Bentonitin d_{001} uzaklığı (15,33 Å), Na-montmorillonit bileşenli bentonitlerin d_{001} uzaklığı (12,04 Å) literatür değerinden daha büyük çıkmıştır. Bu sonucu bentonitin elementel analizinde sodyumun potasyumdan daha az çıkması da teyit etmektedir. Potasyumun fazla miktarda olması ilk olarak bentonit

numunesinde illit bileşenin bulunabileceğini akla getirmektedir [83]. Fakat gerek x-ışını toz kırınım deseninde illit mineraline ait piklerin, özellikle 9,98 Å değerindeki belirleyici d_{001} (illit) kırınım pikinin bulunmaması gerekse IR spektrumunda illit mineraline ait teşhis piklerinin yer almaması bu ihtimali ortadan kaldırmaktadır. Bu verilere göre bentonitin çok fazla miktarda montmorillonit, buna mukabil az miktarda kuartz ve dolomit kil dışı bileşenleri barındırdığı sonucuna varılabilir. Ünye Bentoniti ile genel olarak benzer olan Zn-bentonitin x-ışını toz kırınım deseni Şekil 26'da gösterilmiştir. Bu spektrumda Zn-bentonitin d_{001} piki 5,680(2 θ)'da, 15,55 Å'de gözlenmiştir. Bentonitin diğer kırınım pikleri 17,28; 19,840; 34,88 ve 61,92(20)'da gözlenirken, kuartz için 20,96; 26,72 (2 θ) ve dolomit için ise 23,52 ve 29,84(20) açılarında gözlenmektedir. Tabakalar arası katyon değişimi bentonitin (001) pikinin konumunda ve şiddetinde farklılıklara sebep olmuştur. Bu şiddet farklılığı diğer kırınım pikleri ile kil dışı bileşenlerinin kırınım piklerinin bağıl şiddetlerini de etkilemektedir.

N-bentonit kompleksinin x-ışını spektrumunda ise d_{001} piki 3,661(20)'da, 24,12 Å' da keskin bir pik gözlenmiştir (Şekil 26). Ünye Bentonitin Ca-montmorillonit ana bileşenin 5,76(20)'da 15,33 Å olan d_{001} uzaklığının N-bentonit kompositi için 24,12 Å'a erişmesi Naproksen molekülünün kil tabakaları arasına girdiğine kesin delildir. Montmorillonitin TOT tabaka kalınlığının yaklaşık 9,60 Å [84] ve bunun yalnız SiO₂-Al₂O₃-SiO₂ tabakası için literatür değerinin 9,00 Å olması göz önüne alındığında [85] naproksen molekülünün bentonit tabakaları arasına girerek meydana getirdiği kompleks yapının 15,12 Å' luk iç tabaka boşluğu oluşturması beklenir (Şekil 55). Daha önce yapılan montmorillonit kil minerali ve organik türler arasındaki çalışmalarda kil mineralinin tabaka yüküne ve KDK değerine bağlı olarak d_{001} uzaklığının yaklaşık 13,70, 17,70, 21,70 ve >22 Å'e kadar artırılması ile iç tabaka boşluğunda sırasıyla tekli, ikili ve yalancı üçlü tabaka ve parafin kompleksi biçiminde yapılar oluşabileceği öne sürülmüştür [86]. Bu bilgi ve benzen halkası için yaklaşık 3,00 Å'luk kalınlık, 6-7 Å yükseklik ve C-C=1,54 Å, C-H=1,1 Å, C-O=1,43 Å değerleri yanında bu fonksiyonel grupların oluşturduğu elektron bulutları dikkate alındığında, naproksen molekülünün iç tabaka boşluğunda yalancı üçlü tabaka veya parafin kompleksi biçiminde bulunabileceği düşünülebilir [47].



Şekil 53. Naproksenin benzen halkasının silikat tabakasına dik yönlenmiş üç boyutlu gösterimi.



Şekil 54. Kilin iç tabaka boşluğuna yerleşen Napsoksen moleküllerinin üç boyutlu şematik gösterimi.

4.2.2. Termik Analiz Verileri

Ham Ünye Bentonitinin termik analiz verileri Çizelge 4’de gösterilmiştir. Bentonitin TG eğrisinde 30-182 °C sıcaklık aralığında toplam % 10,72’lik kütle azalmasına karşılık gelen iki adet su kaybı basamağı yer almaktadır. TG eğrisinde 30-120 °C aralığında % 8,54’lük kütle kaybı ile gözlenen ve tutunmuş suyun uzaklaşmasından kaynaklanan ilk basamak, DTA eğrisinde 76 °C maksimumlu endotermik bir pik vermektedir (Şekil 27). Tabakalar arasındaki katyonlara bağlı suların uzaklaşmasından kaynaklanan ve TG eğrisinde 120-182 °C aralığında % 2,18’lik kütle azalması gösteren ikinci basamağa ise DTA eğrisinde 141 °C maksimumlu endotermik bir pik karşılık gelmiştir TG eğrisinde 200-500 °C aralığında % 1,14’lük kütle kaybı da kil yapısındaki kil dışı bileşenlerden kaynaklanmaktadır. 500-750 °C aralığında % 2,85’lik bir kütle kaybı ise Ünye Bentonitin dehidroksilasyonuna atfedilebilir.

Zn-bentonitinin termal analiz verileri ham Ünye Bentonit’inkine benzerdir (Tablo 6). Zn-bentonitin DTA eğrisinde yaklaşık 62 ve 618 °C maksimumlu sırasıyla dehidrasyon ve dehidroksilasyona karşılık gelen endotermik pikler tespit edildi (Şekil 27). Bu veriler eşlik eden Zn-bentonitin TG eğrisinde 31-284 °C aralığında % 12,41, 284-848 °C aralığında ise % 4,17’lik kütle kayıpları gözlenmiştir. Ham Ünye Bentonit’teki gibi Zn-bentonitin termik analiz eğrisinde de kilde bulunan kil dışı bileşenlere ait küçük endotermik pikler görüldü. Zn-bentonitin Na-naproksen muamelesi ile hazırlanan organo-kil kompleksinin termal analiz eğrisine bakıldığında, organik molekülün iç tabaka boşluğuna değiştirilebilir katyonlara koordine olan su molekülleri ile yer değiştirmek suretiyle girdiği ve artan sıcaklığa rağmen kararlılığını koruduğu sonucuna varılabilir (Şekil 27).

Ham Ünye Bentonit’ten farklı olarak N-bentonit kompozitin TG eğrisinde 200-500 °C sıcaklık aralığında tespit edilen % 5,69’luk kütle kaybı yapıdaki bozulan organik molekülün varlığına işarettir (Tablo 7). Ünye Bentonitin bu sıcaklık aralığındaki kütle kaybının (%1,14) bu değerden daha küçük olması da bu sonucu desteklemektedir. N-bentonit kompleksinin 200 °C’ den başlayan ve yaklaşık 500 °C’ ye kadar devam eden bozunmasına DTA eğrisinde 356 °C maksimumlu endotermik bir pikin karşılık geldiği gözlenmiştir. Ayrıca Şekil 28’deki N-Bentonit kompozitin DSC eğrisine bakıldığında 200-500 °C aralığında 356 °C maksimumlu 0,54 mJmg⁻¹ ekzotermik bozunma entalpisine karşılık gelen pik gözlenmektedir. Aynı sıcaklık aralığında ham bentonitin DSC eğrisinde (Şekil 28) herhangi bir pik gözlenmediğinden, N-Bentonit kompozitteki 356 °C

maksimumlu ekzotermik pik naproksen molekülünün yapıdan ayrıldığını işaret etmektedir. Bunlara ilaveten ham bentonitin 30-200 °C aralığındaki tabakalar arasındaki suyun uzaklaşmasına ait DSC değerlerine (54,75 mJmg⁻¹) (Tablo 8) bakacak olursak, aynı sıcaklık aralığındaki N-bentonit kompozitin DSC değerlerinden (12,30 mJmg⁻¹) çok büyük olduğu görülmektedir. Bu da, naproksen molekülünün tabakalar arasına katyonlara bağlı suyla yer değiştirerek girdiğini göstermektedir. N-bentonit kompozitin TG eğrisinde 500-750 °C sıcaklık aralığında tespit edilen % 4,55'lik kütle kaybının, Ünye Bentonitin aynı sıcaklık aralığında gözlenen kütle kaybından (% 2,85) büyük olması da dehidroksilasyonla birlikte organik molekülün kademeli bozunmasının devam ettiğini ortaya koymaktadır [47]. Termal analiz verileri değerlendirildiğinde, N-bentonit kompleksi iç tabaka boşluğuna yerleşen organik molekülün yüksek sıcaklıklara kadar kademeli olarak uzaklaşması, aromatik halka içeren organik molekülün en yüksek işgal edilmemiş antibağ yapmış II orbitalleriyle, kilin silikat tabakası oksijen düzlemindeki oksijenlerin işgal edilmiş bağ yapmamış sp² orbitallerinin çakışması neticesinde meydana gelen II etkileşimine işaret eder. Ayrıca kil tabakalarının araya giren organik molekülü perdeleme etkisinin ve organik moleküller arasında var olan van der Waals çekim kuvvetlerinin kil-organik tür etkileşimine katkıları dikkate alınmalıdır.

4.2.3. IR Spektrumları

Ham Ünye Bentonitin IR spektrumu ve spektruma ait titreşim pikleri sırasıyla Şekil 29 ve Tablo 9'da sunulmuştur. Spektrumda 3620 cm⁻¹'de gelen pik Al-Al-OH gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Ayrıca ham Ünye Bentonitte 3434 cm⁻¹'de H-bağlı suyun OH gerilmesine karşılık gelen bir pik tespit edilmiştir. Kuartzın Si-O gerilmesi silikanın Si-O gerilmesi ile 790 cm⁻¹'deki pikte, dolomitin titreşimi ise Si-O gerilmesi ile 698 cm⁻¹'deki pikte çakışmıştır. Bunlara ilaveten 1638 cm⁻¹'deki pik suyun OH eğilme, 1111 cm⁻¹'deki pik ise Si-O gerilme bandlarına karşılık gelmektedir. Tetrahedral tabakanın Si-O-Si gerilme piki ve Al-O-Si gerilme pikleri de sırasıyla 1031 ve 520 cm⁻¹'de şiddetli olarak gözlenmiştir. . Oktahedral yer değiştirmenin göstergesi olan Al-Al-OH ve Al-Mg-OH eğilme pikleri sırasıyla 910 ve 834 cm⁻¹'de belirgin bir şekilde görülmüştür.

Zn-bentonitin IR spektrumuna bakıldığında (Şekil 29) genel olarak ham kilin IR spektrumundan çok farklı olmadığı görülmektedir. Ancak iç tabakada yer değiştirilebilir metal katyonlara koordine olan suların farklı bağlanma yeteneklerinden dolayı özellikle

suyun OH bölgesi piklerinde değişiklikler gözlemek mümkündür. Su molekülünün öncelikle tabakalar arasındaki katyonlara koordine olması ve daha sonra geride kalan iç tabaka boşluklarına yerleşmesine bağlı olarak, özellikle düşük su miktarlarında H-O-H eğilme titreşimleri daha düşük frekansa kayar ve bu titreşimlerin saf suya göre şiddetleri de artar. Hatta siloksan yüzeyindeki çift-üç köşeli boşluklara göçebilen katyonları saran su molekülleri yapısal OH gruplarını etkilemekte ve şiddetlerini değiştirmektedir [4, 87]. Zn-bentonitin IR spektrumunda 3400 cm^{-1} civarında H-bağlı su bölgesinde 3478 ve 3247 cm^{-1} 'de tutunmuş suya ait pikler görülmektedir. N-bentonitin IR spektrumu incelendiğinde ise bentonit yapısına ait piklerin yanı sıra naproksen molekülünden kaynaklanan karboksil grubu, metoksi grubu, aromatik halka ve alkil gruplarına ait pikler açıkça görülmektedir (Şekil 29).

İlk bakışta N-bentonitin IR spektrumunda Ünye Bentonitten farklı olarak naproksen molekülünün aromatik halkasına ait, $1600-1430\text{ cm}^{-1}$ aralığında C=C halka gerilme pikleri, $1480-1360\text{ cm}^{-1}$ aralığında alifatik C-H eğilme pikleri, karboksil grubuna ait COO^- gerilme ve C-O gerilme, aromatik halkaya bağlı metoksi grubuna ait C-O gerilme pikleri göze çarpmaktadır. N-bentonit kompleksi için aromatik halkaya ait C=C iskelet gerilme pikleri 1531 ve 1506 cm^{-1} 'de yer almaktadır. 1484 , 1462 , 1451 , 1369 ve 1363 cm^{-1} 'de (Tablo 10) yer alan pikler ise alkil gruplarından kaynaklanan düzlem içi C-H eğilme pikleridir. Bunların yanında 1212 ve 1229 cm^{-1} 'deki pikler karboksil grubunun C-O gerilme, 1412 ve 1423 cm^{-1} 'deki pikler ise düzlem içi OH eğilme bandlarına işaret ederken, 1259 cm^{-1} 'deki pik de aromatik halkaya bağlı etere ait C-O gerilmesini işaret etmektedir. Yine aynı spektrumda Ünye Bentonitten farklı olarak karşımıza çıkan 1607 cm^{-1} deki pik yüzey karboksilat türlerinin antisimetrik (COO^-), 1390 cm^{-1} 'deki pik ise simetrik (COO^-) gerilmelerine atfedilebilir. Bu türlerin antisimetrik (COO^-) ve simetrik (COO^-) gerilmelerinin dalga sayıları arasındaki fark $80-150\text{ cm}^{-1}$ civarında ise organik molekül yüzeye çift dişli şelat, 200 cm^{-1} civarında ise çift-dişli köprülü ve 300 cm^{-1} 'den büyükse tek dişli biçiminde bağlandığı belirtilmiştir [88-93].

Mevcut çalışmada bu piklerin dalga sayıları arasındaki farkın 217 cm^{-1} olması, naproksenin tabakalar arasındaki katyonlara çift-dişli köprülü biçiminde bağlandığı sonucunu desteklemektedir. N-bentonitin $100-400\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında çekilen termo IR spektrumları da Şekil 30'da verilmiştir. İlk etapta termo-IR spektrumlarına bakıldığında

sıcaklık artışı ile birlikte 1633 ve 1531 cm^{-1} 'de sırasıyla suyun OH eğilme ve organik molekülün aromatik halkasına ait C=C gerilme piklerinin şiddetlerinin azaldığı göze çarpmaktadır. Bununla birlikte Naproksen molekülünün 1607 cm^{-1} 'de gelen yüzey karboksilat türlerinin antisimetrik COO^- gerilmesine ait pikte ise şiddet artışıyla karşılaşılmaktadır. Bu değişimler kompositin 200 °C' deki IR spektrumunda daha belirgin görülmektedir. Bu sonuç N-bentonit kompleksinin termal analiz verileriyle de uyum içerisinde. Yükselen sıcaklıkla termo-IR spektrumlarında izlenen N-bentonit kompositinin COO^- gerilme pikindeki şiddet artışı organik molekülün bentonit yüzeyine karboksil grubu üzerinden bağlandığını ortaya koymaktadır. Ayrıca iç tabakaya yerleşen bu organik molekülün yüksek sıcaklıklara kadar kararlılığını koruduğu ve yapıdan kademeli olarak uzaklaştığı hükmüne varılabilir. Buna ilaveten naproksenin iç tabakadaki katyonlara koordine olmuş su molekülleri ile yer değiştirerek iç tabaka boşluğuna girdiği ve düşük sıcaklıklarda bu katyonlarla su köprüsü vasıtasıyla etkileştiği ve yüksek sıcaklıklara çıktığında ise aynı katyonlara doğrudan koordine olabileceği düşünülebilir.

4.2.4. Yüzey Alanı Ölçümü

Ham, Zn- ve N-bentonitlerin yüzey alanı değerleri Tablo 11'de verilmiştir. Yüzey alanı Tablo 11 değerlerine bakıldığında, ham Ünye Bentonitin yüzey alanına kıyasla Zn-bentonitin yüzey alanındaki artışın, kilin iç tabakasına yer değiştirme yoluyla giren Zn^{2+} katyonunun iyon yarıçapı, bu katyonun hidrasyon derecesi ve bu iyonla kil tabakaları arasındaki çekim kuvvetine bağlı olduğu sonucuna varılabilir. Yine Tablo 11'deki verilerden N-bentonitin yüzey alanında tespit edilen keskin azalma, organik molekülün bentonitin mezogözeneklerine girerek bu gözenekleri işgal etmesi ve mikro gözeneklerin girişlerini de kapatması ile ilişkilidir. Ayrıca iç tabaka boşluğuna yerleşen bu organik moleküllerin kendi aralarında oluşturduğu büyük gözenekler iç yüzey alanında azalma doğurabilir.

4.2.5. N-Bentonit Kompleksinde Naproksen Molekülünün Desorpsiyonu

Naproksen molekülünün N-Bentonit kompleksinden farklı pH'lardaki desorpsiyonunu gösteren IR spektrumları Şekil 31'de gösterilmiştir. Şekil 31'e dikkatlice bakıldığında pH değeri artıkça salınımın daha kısa sürelerde gerçekleştiği görülmektedir. Bunun nedeni ise bazik ortamda iç tabaka boşluğundaki Naproksen molekülünün daha kolay bozunmaya uğramasıdır. Özellikle Naproksen molekülünün pH=12'deki salınım

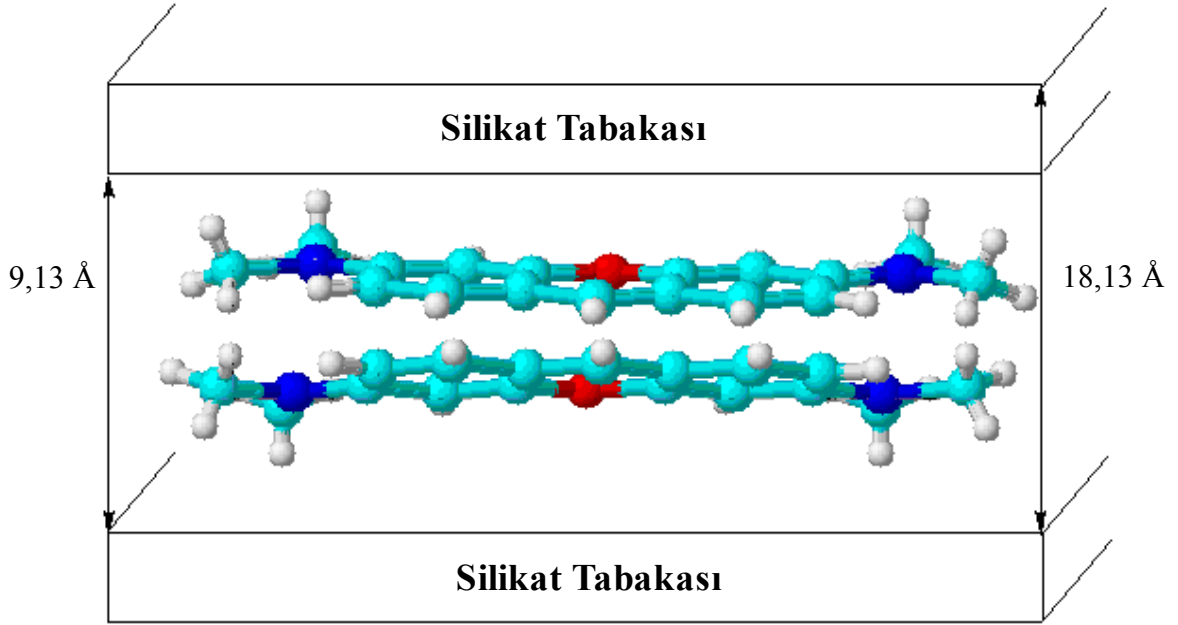
miktarının 10 dakika sonra yaklaşık % 100'e vardığı, pH=2 değerinde ise aynı süre içerisinde Naproksen molekülünün yapıdan hemen hemen ayrılmadığı görülmektedir. Bu sonuç ise, 2-aril-propiyonik asit (profen) ailesinin bir üyesi olan Naproksen molekülünün düşük pH'larda suda çözünmemesi (pH= 4'ün altında) ile desteklenebilir. Ayrıca asidik ortamda N-Bentonit kompleksinin kararlı yapıda olduğuda söylenebilir. Buna karşın, düşük pH'larda bile uzun sürelerde Naproksen molekülünün yapıdan yavaş yavaş ayrıldığı belirlenmiştir. Asidik ortamda 600 dakikada Naproksen molekülünün yaklaşık % 80'inin salınımına uğradığı yapılan deneysel çalışmalar sonucunda belirlenmiştir.

4.3. Bentonit Pyronin Y Etkileşmesinin Değerlendirilmesi

4.3.1. XRD Analizi

Ham Ünye bentonitin x-ışını deseni Şekil 32'de ve verileri Tablo 12'de gösterilmiştir. Ham Ünye Bentonitin x-ışını toz kırınımı verilerinin değerlendirilmesi bölüm 4.2.1'de verilmiştir.

PyY-Bentonitin x-ışını kırınım deseni Şekil 32'de görülmektedir. Spektruma bakıldığında d_{001} piki 4,87(2 θ)'da, 18,13 Å'da keskin bir pik gözlenmiştir. Ham bentonitin montmorillonit ana bileşen piki 6,06(2 θ)'da 14,57 Å olan d_{001} uzaklığının PyY-bentonit kompositi için 18,13 Å'a erişmesi PyY molekülünün kil tabakaları arasına girdiğine kesin delildir. Bölüm 4.2.1.'de de bahsedilen literatür değerlerine göre, PyY molekülünün iç tabaka boşluğuna iki tabaka halinde girebileceği düşünülebilir [47]. PyY molekülü katyonik olduğundan ötürü, bu molekülün tabakalar arası katyonlarla yer değiştirerek ve aynı zamanda tabakalar arasındaki yük denliğini de sağlayarak bentonit tabakaları arasına girdiği söylenebilir.



Şekil 55. Kilin iç tabaka boşluğuna yerleşen PyY moleküllerinin üç boyutlu şematik gösterimi.

4.3.2. Termal Analiz

Ham Ünye Bentonitin PyY ile muamelesinden elde edilen kompleksin (PyY-Bentonit) termik analiz verileri Tablo 13'de görülmektedir. Şekil 33'deki PyY-Bentonitin termal analiz eğrilerine bakıldığında, Ünye Bentonitten farklı olarak 200-500 °C aralığındaki kütle kaybının ise % 3,1 olduğu Tablo 13'de görülmektedir. Ünye bentonitin aynı sıcaklık aralığındaki kütle kaybının % 1,4 olduğu bilindiğinden, PyY-Bentonitin TG eğrisinde 200-500 °C aralığında kil dışı bileşenlerle birlikte PyY molekülünün de yapıdan ayrıldığı söylenebilir. PyY-Bentonitin DSC eğrisinde 200-500 °C aralığında 403 °C maksimumlu $-4,65 \text{ mJmg}^{-1}$ ekzotermik bozunma entalpisine karşılık gelen pik gözlenmektedir. Ünye Bentonitin DSC eğrisinde aynı sıcaklık aralığında herhangi bir pik gözlenmemesi, katyonik boyanın yapıya dahil olduğuna delildir. PyY-bentonitin DSC eğrisindeki 25-150 °C ve 150-200 °C aralığındaki su türlerinin ayrılma entalpilerine ait değerlere bakıldığında $46,5$ ve $3,33 \text{ mJmg}^{-1}$ olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu veriler aynı sıcaklık aralığında Ünye bentonitin DSC eğrisindeki bozunma entalpileri ile karşılaştırıldığında ($47,7$ ve $7,05 \text{ mJmg}^{-1}$), PyY-bentonitin bozunma entalpi değerlerinin

daha düşük olması, katyon değişim yöntemiyle bentonit tabakaları arasına giren PyY moleküllerinin etrafındaki su çevresinin değişmesinden kaynaklandığı söylenebilir.

4.3.3. IR Spektrumları

PyY-Bentonitin IR spektrumuna bakıldığında Ham Ünye Bentonitin IR spektrumundan farklı olarak 1650-1280 cm^{-1} aralığında irili ufaklı pikler karşımıza çıkmaktadır.(Şekil 32) PyY-Bentonitin IR spektrumunda genel olarak 1650-1460 cm^{-1} aralığında PyY molekülünün aromatik halkasına ait C=C iskelet gerilme pikleri ve 1460-1360 cm^{-1} aralığında ise molekül yapısındaki alkil gruplarına ait C-H eğilme pikleri gözlenmektedir. Aromatik halkaya ait C=C gerilme pikleri 1654, 1608, 1531, 1503 ve 1464 cm^{-1} 'de karşımıza çıkarken, alkil gruplarından kaynaklanan düzlem içi C-H eğilme pikleri ise 1457, 1436, 1418 ve 1397 cm^{-1} 'de yer almaktadır (Tablo 15). 1594 cm^{-1} 'de PyY molekülüne ait C=N gerilme piki gözlenirken, 1286 cm^{-1} 'de görülen küçük omuz ise C-O-C asimetrik gerilmesini işaret etmektedir. PyY-Bentonit kompleksinin N-C eğilme pikleri ise 1361, 1329 ve 1309 cm^{-1} 'de görülmektedir.

PyY-Bentonitin 25-500 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında çekilen termo IR spektrumları da Şekil 34'de verilmiştir. Termo-IR spektrumlarına bakıldığında ilk olarak sıcaklık artışı ile birlikte 1635 ve 1608 cm^{-1} 'de sırasıyla suyun OH eğilme ve organik molekülün aromatik halkasına ait C=C gerilme piklerinin şiddetlerinin azaldığı göze çarpmaktadır. Bununla birlikte PyY molekülünün 1594 cm^{-1} 'de gelen yüzey C=N gerilmesine ait pikte ise şiddet artışıyla karşılaşılmaktadır. Bu değişimler kompositin 250 $^{\circ}\text{C}$ 'deki IR spektrumunda daha belirgin görülmektedir. Bu sonuç PyY-Bentonit kompleksinin termal analiz verileriyle de uyum içerisindedir. Artan sıcaklıkla birlikte termo-IR spektrumlarında izlenen PyY-bentonit kompositinin C=N gerilme pikindeki şiddet artışı organik molekülün bentonit yüzeyine artı yük yoğunluğunu taşıyan azot üzerinden bağlandığını ortaya koymaktadır. Ayrıca termo-IR spektrumlarına bakıldığında, katyonik PyY türlerinin bentonitin iç tabaka boşluğunda yüksek sıcaklıklara kadar kararlılığını koruduğu ve yapıdan kademeli olarak uzaklaştığı hükmüne varılabilir. Buna ilaveten boya türlerinin iç tabakadaki değiştirilebilir katyonlarla yer değiştirerek iç tabaka boşluğuna girdiği ve düşük sıcaklıklarda su moleküllerine koordine olduğu söylenebilir. Yüksek sıcaklıklarda ise PyY türlerinin aynı zamanda tetrahedral tabaka ile etkileştiği de düşünülebilir.

4.3.4. Adsorpsiyon İzotermi

Dengedeki adsorpsiyon izotermi, bir adsorpsiyon sisteminin kurulmasında önemli olup adsorban ile adsorplanan arasındaki etkileşme biçiminin açıklanmasında temel teşkil etmektedir.

PyY 'nin adsorplanan miktarının belirlenmesi için kullanılan denklem aşağıdaki şekildedir.

$$q_d = (C_0 - C_d)V/w$$

q_d , adsorban tarafından adsorplanan boya miktarını (mg g^{-1}), C_0 ve C_d , sırasıyla başlangıç ve denge boya konsantrasyonunu (mg L^{-1}), v çözelti hacmini (ml), w kullanılan adsorbanın kütlesini (g) ifade eder [96].

Ünye Bentonit tarafından PyY adsorpsiyonu için elde edilen izoterm eğrisi, S tipi adsorpsiyon izotermine uymaktadır. Bu izoterm eğrisi, çözücünün kuvvetli bir şekilde adsorplandığı, adsorplanmış tabaka içinde boya molekülleri arasında da kuvvetli etkileşmelerin olduğunu göstermektedir. Bu türe göre doygunluğa gidildikçe tutunan madde miktarı da hızla artar ve düşük konsantrasyonlarda artı bir iç büyüklük gözlenir. Ayrıca adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır ve elde edilen izotermelerin r^2 değerleri dikkate alındığında tutunmanın Freundlich adsorpsiyon modeline Langmuir modelinden daha iyi uyduğu söylenebilir [95].

Adsorpsiyon verileri yardımıyla aşağıda verilen Langmuir denklemi kullanılarak C_d 'ye karşı C_d/q_d grafiği çizilmesiyle eğim ve kesim noktalarından sırasıyla q_m ve K_L sabitleri belirlendi.

$$C_d/q_d = C_d/q_m + 1/K_L q_m$$

Burada C_d sulu çözeltide boya türlerinin denge konsantrasyonu (mg/L), q_d ise bentonitin birim kütlesi başına adsorplanan boya miktarıdır (mg). q_m de tek tabaka kaplanmayı temsil eden maksimum adsorpsiyon kapasitesidir (mg/g). Ayrıca K_L adsorpsiyon enerjisine karşılık gelen denge sabitidir [97]. Bir başka ifade ile, tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi adsorbanın birim kütlesinin yüzeyini tamamen kaplamak için gerekli adsorplananın miktarını temsil ederken, yüksek Langmuir denge sabiti değerleri ise

adsorbsiyon prosesinin istemliliğini karakterize eder. Çalışmada bu bilgilerden yararlanılarak deneysel verilerin 25-45 °C aralığındaki Langmuir izoterm eğrileri çizilmiş ve elde edilen r^2 değerleri ve izoterm sabitlerinden PyY'nin bentonit üzerindeki adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermine uymadığı görülmüştür.

Freundlich izotermi, adsorpsiyon değişikliğinden dolayı yüzeyin tamamıyla kaplamasının bir fonksiyonu olarak heterojen yüzey enerjisinin özel bir durumudur. Freundlich eşitliği şu şekilde verilebilir;

$$\ln q_d = \ln K_f + (1/n) \ln C_d$$

Buradaki K_f ve n sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon şiddetini temsil eden sabitlerdir. Deneysel verilerin yukarıdaki denklem gereğince $\ln C_e$ karşı $\ln q_e$ grafiği çizilirse elde edilen doğrunun eğiminden $1/n$ kesim noktasından K_f değerine geçilir ve (Tablo 21). 0-1 arasında değişen $1/n$ değeri adsorpsiyonun lineerlikten sapmasının ve yüzeyin heterojenliğin bir ölçüsü olarak alınabilir [98]. Eğer $1/n < 1$ ise adsorpsiyon prosesi istemli olmakla birlikte, $1/n >> 1$ değerlerinde adsorbsiyon istemsiz hale gelir ve adsorblanan-adsorbe eden türler arasında zayıf etkileşimlerden bahsedilebilir. Buna ilaveten, büyük K_f değerleri birim kütle başına daha fazla adsorplanan madde miktarına karşılık gelen yüksek adsorpsiyon kapasitesini gösterir. Çalışmada PyY molekülünün Ünye Bentonit üzerinde adsorpsiyonundan elde edilen deneysel veriler Freundlich adsorpsiyon izotermine de uygulandı Şekil 38 ve Şekil 42 de görülen 25-45 °C aralığındaki izoterm eğrilerinden adsorpsiyon prosesinin Freundlich izotermine uygun olduğu görüldü. Her bir sıcaklıkta elde edilen r^2 , K_f ve n değerleri Tablo 21'de görülmektedir.

Freundlich sabitlerinden biri olan K_f adsorpsiyon kapasitesinin bağıl bir ölçüsü olarak kullanılmaktadır. Tablo 21' den, ölçülen K_f 'nin bütün değerleri için PyY molekülünün sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon kapasiteleri arasında anlamlı bir farklılık gösterdiği anlaşıldı. Tablo dikkatlice incelendiğinde, K_f değerlerinin yükselen sıcaklıkla birlikte genel olarak arttığı belirlendi.(Tablo 21). Elde edilen K_f değerleri, kuvvetli adsorplama bakımından bütün sıcaklık değerleri için kayda değer bulundu. Freundlich sabiti (n) $n > 1$ olduğunda (30-35 °C) elverişli adsorpsiyonu , $n < 1$ olduğunda ise fiziksel tutunmadan bahsedildiği bilindiğinden, genel olarak PyY molekülünün bentonit yüzeyine tutunma prosesinin fiziksel olduğu fakat arada güçlü etkileşmelerin olduğu söylenebilir

[99]. Bu güçlü etkileşmenin varlığı, karakterizasyon çalışmalarında boya molekülünün yapıda yüksek sıcaklıklara kadar kararlılığını korumasıyla da desteklenebilir.

4.3.5. Bentonit Tarafından PyY Türlerinin Adsorpsiyonu Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Bir sistemin termodinamik verileri Gibbs serbest enerjisi, entalpi ve entropi gibi termodinamik fonksiyonlar ile verilebilir. Bu sayede adsorpsiyon sistemlerinin kendiliğinden gerçekleşebilirliği ve sıcaklıkla olan değişimleri tespit edilmiş olur. Bu çalışmada PyY türlerinin adsorpsiyon prosesinin istemli olup olmadığı ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi aşağıda sunulan termodinamik denklemler ve Gibbs serbest entalpi (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) hal fonksiyonları kullanılarak incelenmiştir.

$$K_d = q_d / C_d$$

$$\ln K_d = \Delta S^\circ / R - \Delta H^\circ / RT$$

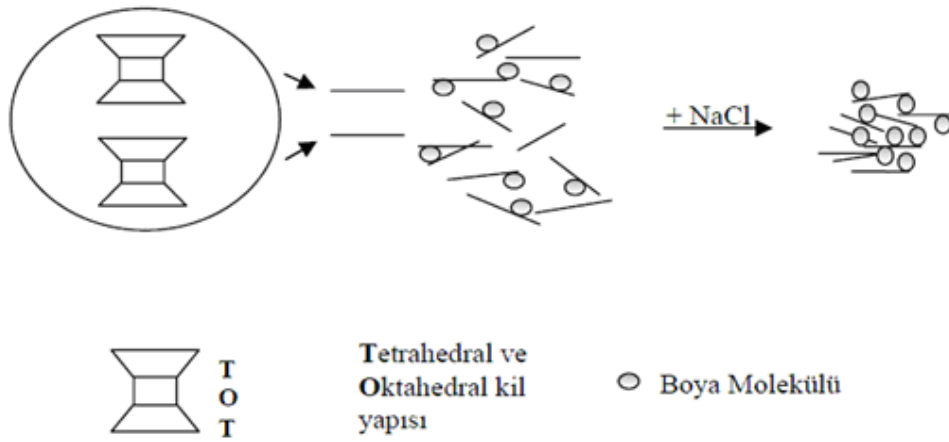
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Burada K_d adsorpsiyon için dağılım sabiti, T Kelvin şeklinde sıcaklık (K) ve R (J mol⁻¹ K⁻¹) ideal gaz sabitidir. 1/T'ye karşı $\ln K_d$ grafiğinin çizilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden ΔH ve kesim noktasından ΔS değerlerine geçilir. Deneysel verilerden elde edilen grafik ve değerler Şekil 45'de ve Tablo 22'de gösterilmiştir. Tablo 22 incelendiğinde tüm sıcaklıklarda prosesin serbest enerji değişiminin (ΔG°) negatif olduğu ve sıcaklık artışıyla arttığı görülmektedir.

Bu durum PyY adsorpsiyonun tüm sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleşebilir olduğunu ve artan sıcaklıkların adsorpsiyonun lehine olduğunu gösterir. Entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) değişimlerinin pozitif olduğu görülmektedir. ΔH° değerinin pozitif olması prosesin doğasının endotermik olduğunu doğrulamıştır. Bunun yanı sıra pozitif entropi (ΔS°) değeri de PyY adsorpsiyonunda katı-sıvı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını gösterir. Bu adsorbent ve adsorbat arasındaki enerjinin yeniden dağılımının bir sonucu olarak meydana gelir. Ayrıca pozitif entropi değerleri adsorbanlardaki bazı yapısal değişimleri de işaret edebilirler.

4.3.6. Bentonit Tarafından PyY Adsorpsiyonuna İyon Şiddetinin Etkisi

Tanecik-tanecik etkileşimi iyon şiddeti ile orantılı olarak artar ve kil tanecikleri ve bunlara tutunmuş boya molekülleri yeniden düzenlenmeye zorlanarak rahatsız edilir. Elektrolitler kil tanecikleri arasındaki mesafeyi daraltarak [74] protonlanmanın olduğu tabakalar-arası bölgelere boya moleküllerinin göçünü engeller. Bunun neticesinde kil mineralleri ile boya molekülleri kümelenir. Kil süspansiyonuna boyar madde eklendiğinde kil taneciklerinin hızlı tutunma gösterdiği gözlenmiştir.



Şekil 56. Boya tutunması üzerine iyon şiddeti etkisinin şematik gösterimi

Boyanın göçü ve yeniden düzenlenme olayları sebebiyle kil tanecikleri arasında birbirine yaklaşma türünden etkileşimler söz konusu olmaktadır. Tuz varlığında kil tanecikleri üzerinde dağılmış eksi yüklerden kaynaklanan elektrostatik itme perdelenecek ve bu etkinin azalması iç kesitlerin birbirine yaklaşmasını kolaylaştıracaktır. Kil taneciklerinin birbirine yakın kılınması yeni tutunma bölgelerinin oluşmasına yol açmaktadır [100].

Şekil 44 İncelendiğinde bentonitin PyY ile etkileştirilmesi sonucu ortamda bulunan Na^+ ve Cl^- iyonları etkisiyle tutunan madde miktarının süratle doygunluğa ulaştığı ve tutunan madde miktarında da tuzsuz ortamdaki tutunmaya nazaran artış olduğu görülmektedir.

4.3.7. Bentonit Tarafından PyY Adsorpsiyonuna Kil Miktarının Etkisi

Ünye bentonit üzerinde PyY adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi incelenmiş ve deneysel çalışmalardan Şekil 43 elde edilmiştir. Şekil 43 incelendiğinde diğer

parametreler sabit kalmak üzere 0,02-0,1g aralığında kil miktarı arttıkça PyY adsorpsiyonunun da arttığı gözlenmiştir.

4.4. Farklı CEC oranlarında Bentonit ile PyY Etkileşiminin Ardından Elde Edilen Süzüntülerin Fotofiziksel Karakterizasyonu

Bu çalışmada PyY'nin kil mineralleri ile farklı CEC'lerde hazırlanan süspansiyonlarında bu bileşiğin fotofiziksel özellikleri absorpsiyon ve floresans spektroskopik tekniklerle incelenmiştir. Bu amaçla öncelikle kıyas olması bakımından seyreltik konsantrasyonda ($3,7 \times 10^{-6}$ M) PyY'nin saf su içerisinde absorpsiyon spektrumu alınmıştır. PyY'nin saf su içerisinde absorpsiyon spektrumu Şekil 46'da verilmiştir. Şekil 46'da verilen absorpsiyon spektrumu incelendiğinde, absorpsiyon maksimumu yaklaşık 546 nm de yer alan oldukça şiddetli tek bir absorpsiyon bandının varlığı görülmektedir. PyY ile ilgili yapılan araştırma çalışmaları dikkate alındığında [60, 101, 102] 546 nm de yer alan bu absorpsiyon bandı PyY moleküllerinin monomerik formlarına ait absorpsiyon bandıdır. PyY'nin absorpsiyon özelliğinde meydana gelecek değişiklikler saf sudaki değişiklikler dikkate alınarak yapılacaktır. Yaklaşık 520 nm civarında gözlenen absorpsiyon omuzu ise genelde boya bileşiklerinde gözlenen titreşimsel geçişlerden kaynaklan bir durumdur.

Saf su ortamında PyY'nin absorpsiyon spektrumu belirlendikten sonra çalışmanın bu kısmında farklı PyY konsantrasyonlarında ($3,7 \times 10^{-6}$ - $3,7 \times 10^{-5}$ M) veya farklı CEC'lerde hazırlanan PyY-kil süspansiyonlarının absorpsiyon spektrumları alınmıştır. Farklı CEC'lerde hazırlanan PyY-kil süspansiyonu süzüntülerinin absorpsiyon spektrumları Şekil 47'de verilmiştir.

Kil minerallerinin görünür bölgede herhangi bir absorpsiyon özelliklerinin olmadığı bilinmektedir. PyY-Bentonit süspansiyonları için görünür bölgede meydana gelecek absorpsiyon olayı PyY'den kaynaklanacaktır. Şekil 47'de verilen absorpsiyon spektrumları dikkate alındığında, % 0,1 CEC'te elde edilen absorpsiyon spektrumu incelendiğinde absorpsiyon bant maksimumu 492 nm de olan oldukça şiddetli ve yaklaşık band maksimumu 555 nm civarında olan hem geniş hem de düşük şiddetli diğer bir absorpsiyon bandının varlığı görülmektedir. % 0,1 CEC'de PyY konsantrasyonu $3,7 \times 10^{-6}$ M dır. Aynı konsantrasyon şartları altında saf su içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu dikkate alındığında 546 nm de oluşan monomer bandına kıyasla kil süspansiyonunda PyY'nin monomer bandı yaklaşık 555 nm civarında oluşmuştur. PyY'nin monomer bandına göre

mavi bölgede oluşan diğer yeni absorpsiyon bandı (492 nm) moleküler eksiton teorisine göre PyY'nin moleküler agregasyonuna karşılık gelen H-agregat bandı olduğu belirlenmiştir. Bu durum daha sonraki kısımlarda verilen diğer spektroskopik çalışmalarla desteklenmiştir. Absorpsiyon spektrumu dikkatele incelendiğinde agregasyonun oldukça yoğun olduğu görülmektedir. Oldukça düşük PyY konsantrasyonu olmasına rağmen saf suya göre oldukça yüksek agregasyon prosesinin gerçekleşmesi, kil yüzeyinde belli kısımlarda lokal olarak adsorplanan PyY moleküllerinin bir sonucudur. Çünkü boya molekülleri seyreltik şartlara göre daha yüksek konsantrasyonlarda bir araya geldiğinde geçiş dipollerinin etkileşmesi sonucunda moleküler davranışının değişimi ve buna bağlı olarak optik özelliklerinin monomerik haline göre değiştiği bilinmektedir. % 0,1 CEC'de PyY için alınan absorpsiyon spektrumlarında yaklaşık 555 nm civarında gözlenen oldukça geniş ve düşük absorbansa sahip bant ise ortamdaki PyY monomerlerine ait olduğunu belirtmiştik. Bu değişikliğin çok büyük miktarlarda olmadığı belirlenmiştir. Şekil 48'de verilen absorpsiyon spektrumları dikkatle incelendiğinde sistemde bir agregat-monomer dengesinin olduğu görülmektedir. 540 nm de bir isobestik noktanın varlığı (bütün CEC'lerde absorbansın aynı olduğu nokta), sistemde birden fazla muhtemelen iki türün varlığını göstermektedir. CEC e bağlı olarak monomer-agregat dengesinde meydana gelen PyY monomer bandının maksimumu saf sudakine göre kırmızıya kaymıştır. Bu durum moleküler çevrenin değişmesine bağlı olarak değişen polaritenin bir etkisidir. Bilindiği üzere absorpsiyon bant maksimumlarında meydana gelen birkaç nanometrelik kaymalar değişen polaritenin bir sonucu olduğu çeşitli çalışmalarda belirtilmiştir. Kil ile etkileştirilen PyY konsantrasyonunun artırılmasıyla (daha yüksek CEC lerde, yaklaşık %CEC 0,5) agregasyon bandının absorbansının artarken, monomer bandının azaldığı buna karşın % 0,7 ve 1,0 CEC'lerde ise agregat bandının absorbansının azaldığı tespit edilmiştir. Bu da bentonitle PyY etkileştirildikten sonra elde edilen süzüntülerin 490 nm'deki absorbansına karşılık % CEC miktarlarının grafiğe geçirilmesiyle kolayca anlaşılabilir. Bu durum Şekil 48'de verilmiştir.

Yaklaşık % 0,5 CEC'e kadar doğrusal olarak artan H-agregatın absorbans değeri daha yüksek CEC'e çıkıldığında azalmaya başlamıştır. Kısaca daha yüksek CEC'lere çıkıldıkça agregat yapının bozulduğu ve monomerik yapının artmaya başladığı sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu durum sistemde meydana gelen adsorpsiyon-desorpsiyon dengesinin bir sonucu olarak düşünülebilir.

Absorpsiyon spektrumlarına dikkatle bakıldığında göze çarpan ve spektrumlar üzerinde de

kısmen işaret edildiği gibi CEC'e bağlı olarak H-agregat bandının hem maksimum dalga boyunda bir maviye kaymanın olduğu hem de bu absorpsiyon bandının incelendiği görülmektedir. Burada farklı CEC oranlarında Ünye Bentonit ile PyY etkileşiminin ardından elde edilen süzüntülerin adsorpsiyon spektrumları incelendiğinde, sanki agregat bandının birbiri ile dengede olan iki absorpsiyon bandından oluştuğu dikkat çekmiştir. H-agregat yapının en düşük CEC'de 492 nm maksimum absorbansa sahip olduğu daha yüksek CEC'lerde ise bu bandın 489 nm ye kaydığı spektral verilerden belirlenmiştir. Bu durum kaydedilen absorpsiyon spektrumlarının analiz edilmesiyle kolaylıkla anlaşılabilir. Bazen absorpsiyon spektrumlarında bir birlerine yakın bölgede pik veren iki veya daha fazla türün absorpsiyon spektrumları bir biri ile örtüşmektedir. Bu nedenle türlere ait absorpsiyon bantlarının maksimumları kesin olarak belirlenememektedir. Çünkü elde edilen absorpsiyon spektrumları oldukça geniştir. Bu durumlarla karşılaşıldığında sıklıkla başvurulan iki yöntem vardır. Bunlardan birinci absorpsiyon spektrumlarının türevinin alınması, ikinci ise çeşitli programlar kullanılarak absorpsiyon spektrumlarının bileşenlerine ayrılmasıdır. Bu amaçla PyY-Bentonit süspansiyonunun % 0,1 CEC'e ait absorpsiyon spektrumu Origin 7.5 grafik programı yardımıyla bileşenlerine ayrılarak gerekli değerlendirmeler yapılmıştır. PyY'nin bileşenlerine ayrılmış spektrumu Şekil 48'de verilmiştir.

Kaydedilen bu spektruma uygun fit verilerek çizilen grafiğin 4 absorpsiyon bandından oluştuğu istatistiksel verilerden anlaşılmıştır. Elde edilen Şekil 48'deki bu spektruma bakıldığında agregat bandının gerçekten iki banttandır oluştuğu görülmüştür. Bu durum ilgili spektrumun ikinci türev spektrumu alınarak da desteklenmiştir. 480 nm de ve 505 nm de absorpsiyon maksimumuna sahip bu bantların moleküler eksiton teorisinde göre H-agregat bantları olduğu tahmin edilmektedir. Çünkü bu teoriye göre agregat yapılarda monomerik moleküllerin farklı düzenlenmeleri sonucu maksimum absorbans gösterdikleri dalga boyu değişmektedir. Bu nedenle spektrumda elde edilen 480 nm de ve 505 nm de absorpsiyon bantları H-agregat (1) ve H-agregat (2) olarak isimlendirilmiştir. Bazı kaynaklarda 505 nm civarında gözlenen absorpsiyon bandı H-dimer bandı olarak isimlendirilmiştir [78]. Burada bir diğer husus ise absorpsiyon spektrumlarında oldukça geniş olduğu belirtilen monomer bandının da iki absorpsiyon bandından oluştuğudur. Bunların dalga boyları 555 nm ve 568 nm de oluşmuştur. Bu durum iki şekilde izah edilebilir. Birincisi, bu bantların her ikisinin de kil minerallerinin farklı yüzeylerine adsorbe olmuş monomerlerden kaynaklandığıdır. Yani, monomerik PyY moleküllerinin kilin iç tabakasına girmesi ve dış yüzeyde

tutunmasından ileri geldiği söylenebilir. Çünkü kil minerallerinin etkileşen boya bileşiklerinin adsorbe olduğu yüzeye bağlı olarak monomerik absorpsiyon pik maksimumu değişmektedir. Böylece farklı yüzeylerdeki moleküllerin görünür bölge ışığını absorplama özellikleri farklı olduğundan her iki yüzeyde monomerik PyY'nin adsorplanmasına sebep olabilir. Diğer durum ise daha yüksek dalga boyuna sahip absorbans bandının J-agregat yapıya ait olabileceğidir. Çünkü moleküler eksiton teorisinde göre J-agregatları oluşturan moleküler düzenlenmeler monomere göre daha yüksek dalga boylarında ışığı absorplarlar.

Absorpsiyon spektrumlarında gözlenen bu farklılığın PyY moleküllerinin floresans özelliğini nasıl etkilediğini belirlemek amacıyla örneklerin floresans spektrumları alınmıştır. Burada da kıyas olması bakımından seyreltik PyY konsantrasyonlarında bu bileşiğin saf su ortamında alınan floresans spektrumu kullanılmıştır. PyY'nin saf su içerisinde $3,7 \times 10^{-6}$ M konsantrasyonunda alınan floresans spektrumları Şekil 50'de verilmiştir. Bu spektrum kaydedilirken uyarma dalga boyu olarak 500 nm kullanılmıştır. Floresans spektrumu dikkate alındığında emisyon maksimumu 565 nm de yer alan oldukça şiddetli bir floresans bandı elde edilmiştir. Elde edilen floresans bandı çalışılan konsantrasyonlarda saf haldeki PyY'nin monomerik haline aittir. Bu konsantrasyonlarda saf suda PyY bileşiğinin floresans özelliğinin oldukça iyi olduğu bilinmektedir.

Saf su ortamına göre PyY-Bentonit süspansiyonunda PyY'nin floresans özelliklerini belirlemek amacıyla emisyon (floresans) spektrumları alınmıştır. PyY nin farklı CEC lerde alınan floresans spektrumları Şekil 51'de verilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda PyY içeren kil süspansiyonları için kaydedilen floresans spektrumları 500 nm uyarma dalga boyunda alınmıştır. Şekil 51'de verilen floresans spektrumları saf su ortamında alınan floresans spektrumlarıyla kıyaslandığında ilk göze çarpan değişiklik elde edilen bu floresans spektrumların daha geniş olduğudur. Floresans spektrumlarında meydana gelen spektral genişlemelerin pek çok nedeni vardır. Bunlar arasında sayılabilecek en önemlilerinden biri sistemde meydana gelen moleküler agregasyon prosesidir. Çünkü bir sistemde büyük oranda meydana gelen moleküler agregasyon ilgili türün absorpsiyon ve floresans karakteristiğinde değişmelere neden olmaktadır. Şekil 51'de verilen floresans spektrumları incelendiğinde % 0,1 CEC için alınan spektrumun floresans maksimumu yaklaşık 555 nm'de gözlenmiştir. Burada yaklaşık ifadesinin kullanılmasının nedeni, elde edilen spektrumların oldukça geniş olmasından dolayı tek bir maksimumdan bahsetmenin oldukça zor olmasıdır. Bunun sonucu olarak elde edilen spektrumun maksimum emisyon gösterdiği dalga boyunun orta noktası seçilmiştir. Ve bu yaklaşımla elde edilen floresans

spektrumlarında % CEC e bağılı meydana gelebilecek spektral kaymalar daha kolay tespit edilebilecektir. Verilen spektrumlar dikkate alındığında CEC'in artmasıyla floresans bandının kırmızıya kaydığı görülmektedir. Bu durum absorpsiyon spektrumlarında belirtilen agregasyonun artma veya azalma miktarına paralel olarak gerçekleşmektedir. Bu durum sistem de PyY'nin kil mineralleri yüzeyinde agregasyonunun artmasıyla floresans bandının kırmızıya kayması demektir. Yaklaşık olarak % 0,7 CEC'de floresans bant maksimumu yaklaşık olarak 561 nm de gözlenmiştir. Spektral verilerin incelenmesi sonucu yaklaşık olarak floresans bant maksimumunun 6 nm kırmızıya kaydığı belirlenmiştir. Floresans spektrumlarında bu tür kaymalar aynı zamanda değişen polaritenin bir etkisi olarakta düşünülebilir. Ayrıca yukarıda belirtilen floresans spektrumlarının geniş olması emisyon yapan farklı türlerin (farklı yüzeylerde tutunan monomerler, J-agregatlar gibi) floresans spektrumlarının çakışmasının bir sonucu da olabilir. Bu durum da elde edilen floresans spektrumlarının değerlendirilmesi esnasında göz ardı edilmemelidir.

Kil ile etkileşen PyY miktarı dikkate alınarak aynı oranda saf su içerisinde yapılan çalışmalar sonucunda PyY nin floresans şiddetinde kil suspansiyonunda son derece büyük bir azalmanın olduğu belirlenmiştir. Bu durum sistemde gözlenen moleküler agregasyonun bir sonucu olarak gerçekleşmektedir. Moleküler eksiton teorisi dikkate alındığında H-agregatların floresans özelliklerinin olmadığı daha önceden belirtilmiştir. Bu nedenle saf su ortamında monomerik halde bulunan PyY moleküllerinin kil ile etkileşmesi sonucunda agregasyonu ile floresans şiddeti büyük oranda azalmıştır. Bu durum moleküllerin floresans özelliğini belirten ve oldukça önemli fotofiziksel parametre olan kuantum veriminin hesaplanmasıyla da belirlenmiştir. Parker-Rees metoduna göre hesaplanan kuantum verimin bütün CEC lerde yaklaşık olarak 0,05'in altında olduğu tespit edilmiştir. PyY'nin bu çalışılan konsantrasyonları için saf su ortamında hesaplanan kuantum verimin 0,40 olarak belirlendiği [101] dikkate alındığında ortamda oluşan agregat yapının PyY'nin kuantum veriminde oldukça önemli azalmaya neden olduğu görülmektedir.

PyY-Bentonit süspansiyonunda PyY moleküllerinin floresans özelliklerini daha ileri boyutta incelemek amacıyla ilgili örneklerin zamana bağılı floresans durulma spektrumları alınmış ve bu spektrumlardan floresans ömürler belirlenmiştir. Zamana bağılı floresans durulma spektrumları, floresans ölçümlerinin yapıldığı cihazın üreticisi PTI tarafından sağlanan bilgisayar yazılım programı ile fit edilerek, floresans ömür değerleri hesaplanmıştır. Floresans ömürler sistemlerin floresans özellikleri hakkında bilgi veren önemli fotofiziksel bir parametre olmasından dolayı belirlenmesi bu tür çalışmalar

açısından vazgeçilmezdir. PyY bileşiğinin farklı CEC'lerde alınan floresans durulma spektrumları ve uygun fit verilmiş hallerine ait spektrumlar Şekil 52'da verilmiştir. Şekil 52'da verilen durulma spektrumlarından, PyY bileşiğinin farklı CEC'lerde hesaplanan floresans ömürleri ve bazı spektroskopik parametre değerleri Tablo 23'de verilmiştir. Tablo 23'de verilen floresans ömür değerleri dikkate alındığında, bütün CEC'ler için ortalama olarak yaklaşık 1,20 ns civarında olduğu görülmektedir. Onganer ve grubu yapmış olduğu çalışmada PyY'nin saf su içerisinde floresans ömrünü 1,92 ns olarak belirlemiştir[102]. Bu değer farklı CEC oranlarında Ünye Bentonit ile PyY etkileşiminin ardından elde edilen süzüntülerin hesaplanan floresans ömür değerleriyle karşılaştırıldığında, değerlerde oldukça azalma olduğu belirlenmiştir. Kil süspansiyonunda PyY moleküllerinin floresans ömürlerinin azalması yine moleküler eksiton teorisi dikkate alınarak ortamda oluşan H-agregatlardan ileri geldiği belirlenmiştir. Çünkü ortamda oluşan ve floresans özelliği olmayan bu agregat yapılar ışımali geçişleri azaltarak ışımaz geçişleri favori kılmaktadır. Işımaz geçişler (iç dönüşüm vs.) ışımali geçişlere (floresans...vs.) nazaran daha hızlı olduğundan floresans ömürlerde azalmaya sebep olmaktadır.

Sonuç olarak % 0,1-1,0 CEC aralığında PyY ile kil minerallerinin etkileştirilmesi sonucunda aynı şartlarda PyY nin saf su içerisindeki moleküler davranışına göre önemli değişiklikler olduğu gözlenmiştir. Meydana gelen bu değişiklikler spektroskopik tekniklerle tespit edilmiş ve moleküler eksiton teorisi çerçevesinde değerlendirilmiştir. Spektroskopik verilerden elde edilen sonuçlar ışığında PyY moleküllerinin kil mineralleri ile etkileşmesi neticesinde seyreltik konsantrasyonlarında bile agregat yapılarının oluştuğu belirlenmiştir. Bu sonuca, farklı CEC oranlarında bentonit ile PyY etkileşiminin ardından alınan absorpsiyon spektrumlarından PyY nin monomer bandına kıyasla daha kısa dalga boylu bölgede yeni bir absorpsiyon bandının ortaya çıkmasıyla varılmıştır. Buna ilaveten, floresans çalışmasının neticesinde ilgili sistemlerde ve aynı konsantrasyonlarda PyY için saf su ortamında alınan floresans spektrumlarının şiddetinin oldukça düşük olması, floresans spektrumlarında meydana gelen spektral kaymalar, floresans kuantum verimi ve floresans ömür değerlerinin bentonitle PyY etkileşiminin ardından alınan değerlere göre daha az olması düşük konsantrasyonlarda bile agregat yapıların oluştuğunun göstergesidir.

KAYNAKLAR

- [1] Kayıkçı, N., Eskişehir Yöresi Bentonitlerinin Yağ Ağartma Kapasitelerinin Belirlenmesi ve Boyar Madde Adsorbsiyonlarının İncelenmesi, Doktora Tezi , Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1989.
- [2] De Stefanis, A. Tomlinson, A. A. G., Towards designins pillared clays for catalysis , Catal. Today , 114 (2006) 126-141.
- [3] Beal, G. W., The use of organo-clays in water treatment , Apply. Clay. Sci , 24 (2003) 11-20.
- [4] Madejova, J., FTIR techniques in clay mineral studies, Vib. Spec , 31 (2003) 1-10.
- [5] Grimshaw, R.W., The Chemistry and Physics of Clays, Ernest Benn Ltd., s. 138-146, 232-257, 446-449, 968-979,1971.
- [6] Duc, M., Gaboriaud, F., Thomas, F., Sensitivity of the acid–base properties of clays to the methods of preparation and measurement, Literature Review, J. Colloid Inter. Sci. , 289 (2005) 139-147.
- [7] Hofmann, U., Endell, K., Wilm, D, Kristal struktur und quellung von montmorillonite, Z. Krist , 86 (1933) 340-348.
- [8] İşcan, M., Kil, Kaolen ve Bentonitin Dış Pazar Araştırması.
- [9] Eruslu, N., Türkiye Bentonitleri ve Döküm Kumları Araştırma Projesi, DPT Teknolojik Araştırma Projesi.
- [10] Sarıkaya, Y., Önal, M., Alemdaroğlu, T., Noyan, H, Bir Bentonitin Katyon Değiştirme Kapasitesi ile Şişmesi Arasındaki İlişki,, 10. Ulusal Kil Sempozyumu, Konya, Cilt , (2001).
- [11] Erdinç, Ş., Bentonitlerin Metalurjideki Uygulamaları Yönünden Araştırılması ve Reşadiye Bentonitlerinin Bu Açından İncelenmesi, Doktora Tezi , İ.T.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1976.
- [12] Akbulut, A., Bentonit, MTA Yayını., Eğitim Serisi,1996.
- [13] Sarıkaya, Y., Ceylan, H., Biçer, C., Biçer, N., Bozdoğan, İ, Killerin Ağartıcı Özellikleri, 2. Ulusal Kil Sempozyumu, Ankara, Cilt ,507-512 (1985).
- [14] Pasın, G., Acar, J, Kilin Gıda Endüstrisinde Kullanım Alanları, 2. Ulusal Kil Sempozyumu, Ankara, Cilt ,497-505 (1985).

- [15] TS 10252, Bentonit-İlaç ve Kozmetik Üretiminde Kullanılan Standartlar, Türk Standardları Enstitüsü, Ankara.
- [16] Erkalfa, Ö., Türkiye'deki Ticari Bentonit Killerinin Özellikleri ve Kullanış Alanlarının tespiti, Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Ünitesi Raporu, İstanbul.
- [17] Grim, R. E., Applied clay mineralogy, McGraw-Hill., s, 60.
- [18] Roskill, The Economics of Bentonite, Fuller's Earth and Applied Clays, Roskill Inf, Serv. (Ireland) Ltd., s. 128,1979.
- [19] Grim, R., Güven, N. E., Bentonites: Geology, mineralogy, properties and uses, developments in sedimentology 24, Elsevier Publishing Company , (1978) 256.
- [20] TS-11441, Bentonit Kağıt Sanayinde Kullanılan, Türk Standardları Enstitüsü, Ankara.
- [21] Çinku, K., Yazır (Trakya) Bentonitinin Boya Sanayinde Kıvamlaştırıcı Olarak Kullanılmak Üzere Hazırlanması Olanaklarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi , İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1999.
- [22] Çinku, K., Bilge, Y., Bentonit ve Aktivasyon Yöntemleri, 10. Ulusal Kil Sempozyumu, Konya, Cilt I, (2001).
- [23] TS 5360, Döküm Bentoniti, Türk Standardları Enstitüsü, Ankara.
- [24] TS977, Bentonit Sondaj İşleminde Kullanılan Standartları, Türk Standardları Enstitüsü, Ankara.
- [25] Sağlamer, A., İncecik, M., Bentonit Bulamaçlı Diyafram Duvarlar, 2. Ulusal Kil Sempozyumu, 387-396 (Ankara).
- [26] Bolger, R., Industrial minerals in pharmaceuticals, Ind. Min , 1 (1995) 52-63.
- [27] Cornejo, J., Hermosin, MC., White, JL., Barnes, JR., Hem, SL., Role of ferric iron oxidation of hydrocortisone by sepiolite and palygorskite, Clays Clay Miner , 31 (1983) 109-112.
- [28] McConnochie, K., Bevan, C., Newcomber, G., A Study of Spanish sepiolite workers, Throax , 48 (1993) 370-374.
- [29] Governa, M., Valentino, M., Visona, I., Monaco, F. ,Amati, M., In Vitro Biological Effects of clay minerals advised as substitutes for asbestos, Cell Biol Toxic , 11 (1995) 237-249.

- [30] White, JL, Hem SL., Pharmaceutical aspects of clay-organic interactions, Ind Eng Chem Prod Res Dev , 22 (1983) 665-671.
- [31] Sanchez Martin, MJ., Sanchez, Camazano M., Sayalero, ML., Dominguez, Gil A., Physicochemical study of the interaction of montmorillonite with hydralazine hydrochloride, a cardiovascular drug, Appl Clay Sci , 3 (1988) 53-61.
- [32] Jian, CH., Lin, FH., Lee, YH., A study of purified montmorillonite intercalated with 5-fluorouracil as a drug carrier, Biomed Sci Instrum , 36 (2000) 391-396.
- [33] Santaren, J., Alvarez A., Assessment of the health effects of mineral dusts, The sepiolite case. Ind. Min , (1994) 101-107.
- [34] Carretero, MI., Clay minerals and their beneficial effects upon human health A review, Appl Clay Sci , 21 (2002) 155-163.
- [35] 16. Porubcan, LS., Serna, CJ., White, JL., Hem, SL., 16. Porubcan, LS., Serna, CJ., White, JL., Hem, SL., Mechanism of adsorption of clindamycin and tetracycline by montmorillonite, J Pharm Sci , 67 (1978) 1081-1087.
- [36] Del, Hoyo C., Vicente MA., Rives V., Application of phenyl salicylate-sepiolite systems as ultraviolet radiation filters, Clay Miner , 33 (1998) 467-474.
- [37] Vicente, MA., Sanchez-Camazano M., Sanchez-Martin MJ., Adsorption and desorption of N-methyl-8-hydroxy quinolinemethyl sulphate on smectite and the potential use of the clay-organic product as an ultraviolet radiation collector, Clays Clay Miner , 37 (1989) 157-163.
- [38] Porubcan, LS., Born, GS., White, JL., Hem, SL., Interaction of digoxin and montmorillonite: mechanism of adsorption and degradation, J Pharm Sci , 68 (1979) 358-361.
- [39] Cara, S., Carcangiu, G., Padalino, G., Palomba, M., Tamanini, M., The bentonites in pelotherapy: chemical, mineralogical, and technological properties of materials from Sardinia deposits , Appl Clay Sci , 16 (2000) 117-124.
- [40] Summa, V., Tateo F., The use of pelitic raw materials in thermal centres: mineralogy, geochemistry, grain size and leaching test. Examples from the Lucania area , Appl Clay Sci , 12 (1998) 403-417.
- [41] Toprak, R., Deri Sanayi Atıksularında Kromun Doğal Zeolit Yardımıyla Adsorpsiyon Yöntemi Kullanılarak Giderimi, Yüksek Lisans Tezi , Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, .
- [42] Hızırçıoğlu, N., Model Çözeltilerde Patulin Uzaklaştırılmasında Aktif Karbon

Adsorpsiyonu Kinetiginin Kesikli ve Sürekli Sistemlerde, İncelenmesi ve Matematiksel Modellemesi, Yüksek Lisans Tezi , Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- [43] Berkem, A., ve Baykut, S., Fizikokimya(II), Fatih Yayınevi Matbaası., s. 817,1980.
- [44] Çalık, A., Atıksulardaki Demir(III) Siyanür Kompleks İyonlarının R. arrhizus ve C.vulgaris ile Biyosorpsiyonunun Aktif Karbon Adsorpsiyonuyla Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi , Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1999.
- [45] Yörükogulları, E., Dogal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları, Anadolu Üniv. Yayınları., s. 58,1997.
- [46] Ömeroğlu, Ç., Reaktif Mavisı Boyar Maddesinin Organo-Kil Üzerine Adsorpsiyonun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi , Dumlupınar Üniversitesi, , 2007.
- [47] Tabak, A., Çeşitli Organo- ve Anorgano-Killerin Ara-Yüzey Özelliklerinin FTIR, XRD, BET, UV-Gör., HPLC ve Termik Analiz Teknikleriyle İncelenmesi, Doktora Tezi , Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2003.
- [48] Ayar, E., Bentonit Kili Kullanılarak Su Ortamından Fosforun Adsorpsiyon ile Giderimi, Yüksek Lisans Tezi , Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009.
- [49] Freundlich, H.M.F., Über die adsorption in lösungen, Z. Phys. Chem , 57 (1906) 385-470.
- [50] Sparks, D.L., Environmental Soil Chemistry, Academic Press., s. 350,2002.
- [51] Kennedy, L.J., Vijaya, J.J., Sekaran, G., Kayalvizhi, K., Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of m-cresol onto micro- and mesoporous carbon, Journal of Hazardous Materials , 149 (2007) 134-143.
- [52] Özcan, A.S., Erdem, B., Özcan, A., Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA- bentonite, Journal of Colloid and Interface Science , 280 (2004b) 44–54.
- [53] Gasser, R.P.H., An Introduction to Chemisorption and Catalysis by Metals Clarendon Press, Oxford , (1985) 1 – 16.
- [54] Akbal, F., Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto pumice powder, Journal of Colloid and Interface Science , 286 (2005) 455–458.

- [55] Özcan, A., Öncü, E.M. and Özcan, A.S., Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite, Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects , 277 (2006) 90–97.
- [56] Armagan, B., Özdemir, O., Turan, M. and Çelik, M.S., The removal of reactive azodyes by natural and modified zeolites, J. Chem. Technol. Biotechnol. , 78 (2003) 725-732.
- [57] Wang, C.-C., Juang, L.-C., Hsu, T.-C., Lee, C.-K., Lee, J.-F. and Huang, F.-C., Adsorption of basic dyes onto montmorillonite, J. Colloid Interface Sci. , 273 (2004) 80-86.
- [58] Czímerova, J., Bujdák, A. Gaplovsky., The aggregation of thionine and methyleneblue dye in smectite dispersion, Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects , 243 (2004) 89-96.
- [59] Al-Asheh, S., Banat, F., and Abu-Aitah, L., The removal of methylene blue dye from aqueous solutions using activated and non-activated bentonites, Ads. Sci. Technol. , 21 () 451-462.
- [60] Meral, K., Pyronin Bileşiklerinin Film Yapılarının Oluşturulması Ve Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi , Tezi , Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri, 2009.
- [61] Valeur, B., Molecular Fluorescence. Principles and Applications, Wiley-VCH1253Verlag GmbH., s. ,2001.
- [62] Jeffrey, E., Browne, Joseph R. Feldkamp., Joe, L., White, Stanley L., Hem , Characterization and adsorptive properties of pharmaceutical grade clays, Journal of Pharmaceutical Sciences , 69 (1980) 816-823.
- [63] Aguzzi , C., Cerezo , P., Viseras , C., Caramella, C. , Use of clays as drug delivery systems: Possibilities and limitations, Applied Clay Science , 36 (2007) 22–36.
- [64] Choy, J. H., Choi, S.J. Oh, J. M., Park, T., Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications, Applied Clay Science , 36 (2007) 122–132.
- [65] Parka, J. K. Choya., Y. B. Oha., J. M. Kima., J. Y. Hwanga., S. J. Choy., J. H., Controlled release of donepezil intercalated in smectite clays, International Journal of Pharmaceutics , 359 (2008) 198–204.
- [66] Bakırcı, İ., Pestisitlerin Özellikleri, Tayin Metotları, Çevreye Zararları, Gıda Zincirine Girişi ve İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri Hakkında Bir İnceleme, Yüksek Lisans Tezi , Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1990.

- [67] Canbaz, E., G. Güngör, N., Kil/Kitosan ve Organokil/Kitosan Nanokompozitlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu, *İ.T.Ü Fen Bilimleri Dergisi.*, s. 45-53,2009.
- [68] Hyun, Jung., Hyun-Mi, Kim., Young Bin, Choy., Seong-Ju, Hwang., Jin-Ho, Choy., Itraconazole–Laponite: Kinetics and mechanism of drug release, *Applied Clay Science*, 40 (2008) 99–107.
- [69] N. Castela-Papin., S. Cai., J. Vatiér., F. Keller., C.H, Souleau., R. Farinotti., Drug interactions with diosmectite: a study using the artificialstomach–duodenum model, *International Journal of Pharmaceutics*, 182 (1999) 111–119.
- [70] Isabel Carretero, M., Clay minerals and their beneficial effects upon human health.A review, *Applied Clay Science*, 21 (2002) 155– 163.
- [71] Tateo, F., Summa, V., Element mobility in clays for healing use, *Applied Clay Science*, 36 (2007) 64–76.
- [72] Dilip, D., Annamalai Pratheep, K., Raj Pal, S., Cell proliferation and controlled drug release studies ofnanohybrids based on chitosan-g-lactic acid and montmorillonite, *Acta Biomaterialia*, 5 (2009) 93–100.
- [73] Potfieter, J.H., Adsorbtion of methyleneblu on aktivated carbon, *Colleids Surf.*, 50 (1990) 393-394.
- [74] Yariv, S., Metachromasy in Clay-Mineral system, Adsorbtion of cationinc dyes crystal violet and ethyl violet by caolinite from aqueouse and organic solutions, *J. Chem. Soc. Fraday Trans*, 87 (1991) 1201-1207.
- [75] Mc Kay, G., Al Duri, B., Prediction of multi component adsorbtion aqulibrium data usuing amprical correletions, *The Chem. Ang. J.*, 41 (1989) 9-23.
- [76] Mc Kay, G., Al Duri, B., Multicomponent dye adsorbtion on two carbon using a solit difusion mass- transfer model, *Int. Ang. Chem. Res.*, 30 (1991) 385-395.
- [77] Börekçi, A. A., Mezogözenekli Katılarda Boyarmadde Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1994.
- [78] Graver, Z., Graver, L.G., Avnir, D., Yariv, S., Metachromasy in Clay Minerals, *J. Chem. Soc.*, 83 (1987) 1685-1701.
- [79] Bujdak, J., Effect of the charge of clay minerals on optical properties of organic dyes., *Applied Clay Science*, 34 (2006) 58-73.
- [80] Bujdak, J., Martinz, V., Arbeloa, F. A., Lyi, N., Spectral properties of rhodamine 3b

adsorbed on the surface of montmorillonites with variable layer charge, Langmuir , 23 (2007) 1851-1859.

- [81] Taylor, R.K., Cation exchange in clay and mudrocks by methylene blue, J. Chem. Tech. Biotechnol , 35 A (1985) 195-207.
- [82] Çağlar, B., Asitle Aktifleştirilmiş, Metal ve Karışık Metal İşli Bentonitlerin Bronsted ve Lewis Asitliklerinin çeşitli Yüzey Analiz Teknikleriyle İncelenmesi, Doktora Tezi , Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
- [83] Jaboyedoff, M., Bussy, F., Kübler, B., Thelin, P., Illite “Crystallinity” Revisited, Clays Clay Miner. , 49 (2001) 156-167.
- [84] Yariv, S, Modern Approaches to Wettability: Theory and applications, Wettability of Clay Minerals , (1992) 301-319.
- [85] Yamagishi, A., Racemic adsorption of Iron(II) tris(1,10-phenanthroline) chelate on a colloidal clay, J. Phys. Chem. , 86 (1982) 2472-2479.
- [86] Chen, G., Han, B., Yan, H., Interactions of cationic surfactants with Iron and Sodium Montmorillonite suspensions, J. Coll. Interface Sci. , 201 (1998) 158-163.
- [87] Xu, W.Z., Johnston, C.T., Parker, P., Agnew, S.F., Infrared study of water sorption on Na-, Li-, Ca-, and Mg-exchanged (SWy-1 and Saz-1) Montmorillonite, Clays Clay Miner. , 48 (2000) 120-131.
- [88] Glisenti, A., Interaction of Formic acid with Fe₂O₃ powder under different atmospheres: an XPS and FTIR study, J. Chem. Soc. Faraday Trans. , 94 (1998) 3671-3676.
- [89] Nakatsuji, H., Yoshimoto, M., Umemura, Y., Takagi, S., Hada, M., Theoretical study of the chemisorption and surface reaction of HCOOH on a ZnO (1010) surfaces, J. Phys. Chem. , 100 (1996) 694-700.
- [90] Barros, R.B., Garcia, A.R., Ilharco, L.M., 152 The Chemistry of Formic Acid on oxygen modified Ru(001) surface, Surf. Sci. , 591 (2005) 142-152.
- [91] Chen, M.T., Lin, Y.S., Lin, Y.F., Lin, H.P., Lin, J.L., Dissociative adsorption of HCOOH, CH₃OH and CH₂O on MCM-41, J. Catal. , 228 () 259-263.
- [92] Kecskes, T., Rasko, J., Kiss, J., FTIR and Mass Spectrometric study of HCOOH Intercalation with supported Rh and Au catalysts, Appl. Catal. A: General , 268 (2004) 9-16.

- [93] Kecskes, T., Nemeth, R., Rasko, J., Kiss, J., New reaction route of HCOOH catalytic decomposition, Vacuum , 80 (2005) 64-68.
- [94] Jaboyedoff, M., Bussy, F., Kübler, B., Thelin, P., Illite “Crystallinity” Revisited, Clays Clay Miner , 49 (2001) 156-167.
- [95] Tabak, A., Afsin, B., Aygun, S.F., Koksall, E., Structural Characteristics of organo-modified bentonites of different origin, J. Therm. Anal. Calorim , 87 (2007) 377-382.
- [96] Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Elango, D., Ramamurthi, V., Sivanesan, S., adsorption of acid dye onto organobentonite, J. Hazard. Mater , 128 (2006) 138-144.
- [97] Al-Kananni, T., Mackenzie, A.F., Sorption and desorption of orthophosphate and pyrophosphate by mineral fractions of soils, Goethite, and Kaolinite. Can, J. Soil Sci , 71 (1991) 327-338.
- [98] İraqi, U.S.M., İraqi, E, Sorption of the Pesticide endosulphan on two indian soils, J. Coll. Interface Sci. , 224, 155-161.
- [99] Ghosh, D., Bhattacharyya, K.G., Adsorption of methylene blue on kaolinite, Applied Clay Science , 20 (2002) 295-300.
- [100] Özdemir, S., Kongo Kırmızısının Asitle Aktifleştirilmiş ve Katyon Değiştirilmiş Bentonitlerde Tutunma Olayının Çeşitli Yüzeyanalitik Tekniklerle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi , Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
- [101] Arık, M., Onganer, Y, Molecular excitons of Pyronin B and Pyronin Y in colloidal silica suspension, Chemical Physics Letters , 375 (2003) 126–133.
- [102] Arık, M., Meral, K., Onganer Y., Effect of surfactants on the aggregation of pyronin Band pyroninY in aqueous solution, Journal of Luminescence , 129 (2009) 599–604.
- [103] Sarıkaya, Y., Fizikokimya, Gazi Kitapevi, 6 Baskı, 2004.

ÖZGEÇMİŞ

21.04.1986 yılında İSTANBUL'da doğdu. İlköğrenimini Ayhan Şahenk İlköğretim Okulunda, ortaöğrenimini Sümer İlköğretim okulunda, lise eğitiminide 2004 yılında Ünye Anadolu Lisesinde tamamladıktan sonra, aynı yıl Adnan Menderes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2008 yılında lisans eğitimini tamamladı ve aynı yıl Rize Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Tezli Yüksek Lisans eğitimini kazandı.