



**KLİNOPTİLOLİT VE ŞABAZİTİN DOĞAL VE
MODİFİYE FORMLARININ YAPISAL
VE TERMAL ÖZELLİKLERİNİN VE
AMONYAK ADSORPSİYONUNUN
İNCELENMESİ**

Doktora Tezi

Aytaç GÜNAL

Eskişehir 2018

**KLİNOPTİLOLİT VE ŞABAZİTİN DOĞAL VE MODİFİYE FORMLARININ
YAPISAL VE TERMAL ÖZELLİKLERİNİN VE AMONYAK
ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

Aytaç GÜNAL

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

Danışman: Doç. Dr. Burcu ERDOĞAN ALVER

Eskişehir

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Mart 2018

Bu tez çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1602F072 no'lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Aytaç GÜNAL'ın “Klinoptilolit ve Şabazitin Doğal ve Modifiye Formlarının Yapısal ve Termal Özelliklerinin ve Amonyak Adsorpsiyonunun İncelenmesi” başlıklı tezi 07/03/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek “Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği”nin ilgili maddeleri uyarınca Fizik Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Unvanı Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. Burcu ERDOĞAN ALVER	
Üye	: Prof. Dr. Asiye Safa ÖZCAN	
Üye	: Doç. Dr. Özgür ALVER	
Üye	: Doç. Dr. Cemal PARLAK	
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Tevfik ÜNALDI	

Prof.Dr. Ersin YÜCEL
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

KLİNOPTİLOLİT VE ŞABAZİTİN DOĞAL VE MODİFİYE FORMLARININ YAPISAL VE TERMAL ÖZELLİKLERİNİN VE AMONYAK ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

Aytaç GÜNAL

Fizik Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mart 2018

Danışman: Doç. Dr. Burcu ERDOĞAN ALVER

Bu tez çalışmasında, klinoptilolit ve şabazit numuneleri sırasıyla Gördes ve Bala yörelerinden temin edilmiştir. 1,0 M'lık NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ve AgNO_3 tuz çözeltileriyle ve 0,1 M ve 1,0 M HCl asit çözeltileriyle hazırlanan modifiye formlarının karakterizasyonu XRD, XRF, N_2 adsorpsiyonu ve FT-IR spektroskopisiyle gerçekleştirilmiştir. Ayrıca tüm modifiye numunelerin termal özellikleri TG ve DTA yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. 25 °C'deki gerçekleştirilen amonyak adsorpsiyonu deneyleri sonucunda, şabazit numunelerine ait doğal ve modifiye formların, klinoptilolit numunelerine göre daha fazla amonyak adsorpladığı belirlenmiştir. Şabazit ve klinoptilolit numunelerinin NH_3 adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla DSAB>01HSAB> MgSAB>CaSAB>NaSAB>KSAB>AgSAB>1HSAB ve MgKLI>CaKLI>NaKLI>01HKLI>DKLI>AgKLI>1HKLI>KKLI olarak belirlenmiştir. İncelenen tüm numuneler arasında, DSAB numunesine ait en yüksek amonyak adsorpsiyon kapasitesi 8,931 mmol/g olarak bulunmuştur.

Anahtar Sözcükler: Adsorpsiyon, Amonyak, Klinoptilolit, Şabazit, FT-IR, XRD, XRF.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND THERMAL PROPERTIES AND AMMONIA ADSORPTION OF NATURAL AND MODIFIED FORMS OF CHABAZITE AND CLINOPTILOLITE

Aytaç GÜNAL

Department of Physics

Anadolu University, Graduate School of Sciences, March 2018

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Burcu ERDOĞAN ALVER

In this thesis study, clinoptilolite and chabazite sample obtained from Gördes and Bala regions respectively. Modified forms prepared using 1.0 M salt solutions of NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 and 0.1 and 1.0 M HCl acid solutions were characterized by XRD, XRF, N_2 adsorption and FT-IR spektroskopy. Furthermore, thermal properties of all modified samples were determined by TG and DTA methods. As a result of the ammonia adsorption experiments carried out at 25 °C, the natural and modified forms of chabazite samples were found to adsorb more ammonia than those of clinoptilolites. NH_3 adsorption capacities of chabazite and clinoptilolite samples were determined in the order of DSAB> 01HSAB> MgSAB>CaSAB>NaSAB>KSAB> AgSAB>1HSAB and MgKLI>CaKLI >NaKLI>01HKLI>DKLI> AgKLI>1HKLI> KKLI, respectively. Among all the samples examined, the highest ammonia adsorption capacity of the DSAB sample was found to be 8,931 mmol/g.

Keywords: Adsorption, Ammonia, Clinoptilolite, Chabazite, FT-IR, XRD, XRF.

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimi ve öğretimi boyunca bilgi, yardım ve desteğini esirgemeyen saygı değer hocam Doç. Dr. Burcu ERDOĞAN ALVER'e teşekkür ederim.

Tez İzleme Komitesi'nde bulunan, değerli fikir ve önerileriyle beni yönlendiren Prof. Dr. Asiye Safa ÖZCAN ve Doç. Dr. Özgür ALVER'e teşekkür ederim.

☀ Çalışmalarım süresince laboratuvar, malzeme ve diğer imkânlarından istifade ettiğim Anadolu Üniversitesi Fizik Bölümü'ne teşekkür ederim.

FT-IR spektrumlarının alınmasında yardımcı olan Araş. Gör. Dr. Özge BAĞLAYAN, Uzman Tülay TIRAŞ ve Esmâ GÜNEŞ KAYA'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Hayatımın her aşamasında beni destekleyen, bugünlere gelmemi sağlayan aileme teşekkürlerimi sunuyorum.

Aytaç GÜNAL

07/03/2018

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara kabul ettiğimi bildiririm.

.....
Aytaç GÜNAL

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Konuyla İlgili Yapılmış Çalışmalar	2
2. AMONYAK (NH ₃).....	6
2.1. Amonyak Molekülünün Sağlık ve Çevre Üzerine Etkileri.....	7
3. ADSORPSİYON	9
3.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon	9
3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Bazı Faktörler.....	11
3.2.1. Adsorbanın yüzey alanı.....	11
3.2.2. Sıcaklık	11
3.2.3. Adsorbanın tanecik boyutu ve adsorban miktarı.....	11
3.2.4. Adsorbanın gözenek boyutu ve adsorbatın molekül büyüklüğü.....	11
3.2.5. Adsorbanın özellikleri.....	12
3.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	12
3.3.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	12
3.3.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi	13
3.3.3. BET (Brunauer-Emmett-Teller) adsorpsiyon izotermi	14
3.4. Adsorpsiyon İzotermi'nin Sınıflandırılması.....	14
3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği	17
3.6. Adsorpsiyon Potansiyel Enerjisi	17
4. ZEOLİTLER.....	19
4.1. Zeolitlerin Temel Yapıları ve Özellikleri	19

	<u>Sayfa</u>
4.2. Doğal Zeolitlerin Sınıflandırılması	21
4.2.1. Şabazit	22
4.2.2. Klinoptilolit	26
5. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	29
5.1. X-ışını Kırınım (XRD) Yöntemi.....	29
5.2. X-ışını Floresans (XRF) Yöntemi	30
5.3. Termal Analiz Yöntemleri.....	30
5.3.1. TGA yöntemi.....	31
5.3.2. DTA yöntemi.....	33
5.4. İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)	33
5.4.1. Molekül titreşim türleri	34
5.4.2. Grup frekansları.....	37
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	40
6.1. Klinoptilolit ve Şabazit Numunelerinin Modifiye Formlarının Hazırlanması.....	40
6.2. Doğal ve Klinoptilolit Numunelerinin Kimyasal Bileşimlerinin Bulunması	41
6.3. Doğal ve Şabazit Numunelerinin Modifiye Kimyasal Bileşimlerinin Bulunması	42
6.4. Numunelerin XRD Verilerinin İncelenmesi	44
6.4.1. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin XRD desenleri	44
6.4.2. Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin XRD desenleri	46
6.5. Doğal ve Modifiye Zeolit Numunelerinin Azot (N ₂) Adsorpsiyonu	47
6.6. Doğal ve Modifiye Zeolit Numunelerinin FT-IR Analizleri.....	52
6.6.1. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin FT-IR spektrumlarının yorumlanması	53
6.6.2. Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin FT-IR spektrumlarının yorumlanması	55
6.7. Doğal ve Modifiye Zeolit Numunelerinin Termal Özelliklerinin Belirlenmesi	58
6.7.1. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin TGA-DTA analizlerinin yorumlanması	58

	<u>Sayfa</u>
6.7.2. Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin TGA-DTA analizlerinin yorumlanması	62
6.8. Doğal ve Modifiye Zeolit Numunelerinde Amonyak (NH ₃) Adsorpsiyonu .	66
6.8.1. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin NH ₃ adsorpsiyon izotermi	67
6.9. Doğal ve Modifiye Şabazit Numunelerinin NH ₃ Adsorpsiyonu.....	72
7. SONUÇ	77
KAYNAKÇA.....	81
EKLER	
ÖZGEÇMİŞ	

TABLÖLER DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. NH_3 'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	7
Tablo 3.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Farklar	10
Tablo 4.1. Doğal Zeolitlerin 7 ana grubunun sınıflandırılması.....	21
Tablo 4.2. İkincil yapı birimleri geometrise zeolitlerin sınıflandırılması	22
Tablo 4.3. Şabazitin bazı özellikleri.....	23
Tablo 4.4. Klinoptilolit yapısal özellikleri	27
Tablo 5.1. İnfrared spektral bölge	34
Tablo 5.2. Grup frekansları	38
Tablo 6.1. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin kimyasal bileşimi	42
Tablo 6.2. Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin kimyasal bileşimi.....	43
Tablo 6.3. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin azot adsorpsiyon verileri..	49
Tablo 6.4. Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin azot adsorpsiyon verileri	52
Tablo 6.5. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin titreşim dalga sayıları.....	55
Tablo 6.6. Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin titreşim dalga sayıları	57
Tablo 6.7. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin farklı sıcaklık	
aralıklarındaki kütle kayıpları (%)	61
Tablo 6.8. Katyonların fiziksel ve kimyasal özellikleri	62
Tablo 6.9. Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin farklı sıcaklık aralıklarındaki	
kütle kayıpları (%).....	65
Tablo 6.10. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin NH_3 adsorplama.....	
kapasiteleri.....	70
Tablo 6.11. Literatürde yer alan bazı amonyak adsorpsiyon kapasiteleri	71
Tablo 6.12. Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin NH_3 adsorplama kapasiteleri ..	75

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1.	Amonyak molekülünün kimyasal yapısı.	6
Şekil 3.1.	Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri.	9
Şekil 3.2.	Adsorpsiyon izotermlerinin 6 karakteristik tipi	16
Şekil 4.1.	Zeolitin yapısı.....	20
Şekil 4.2.	$[\text{SiO}_4]^{-4}$ ya da $[\text{AlO}_4]^{-5}$ dörtyüzlüsü (temel yapı birimi).....	20
Şekil 4.3.	Şabazit mineralinin kafes yapısı.....	22
Şekil 4.4.	Şabazitin periyodik yapı birimi.	24
Şekil 4.5.	Klinoptilolit yapısı ve temel birimleri.	26
Şekil 4.6.	Klinoptilolit katyon bölgeleri.	28
Şekil 5.1.	X-ışınlarının kristal yapıda kırınımı.	29
Şekil 5.2.	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bileşiğine ait termogravimetrik eğri.	31
Şekil 5.3.	Termogravimetrik düzenek.	32
Şekil 5.4.	Ekzotermik ve Endotermik pikleri gösteren DTA eğrisi.....	33
Şekil 5.5.	Simetrik ve asimetrik gerilme titreşim hareketi.	35
Şekil 5.6.	Açı bükülme titreşim hareketi.	35
Şekil 5.7.	Makaslama titreşim hareketi.	35
Şekil 5.8.	Sallanma titreşim hareketi.	36
Şekil 5.9.	Dalgalanma titreşim hareketi.....	36
Şekil 5.10.	Kıvrırma titreşim hareketi.....	36
Şekil 5.11.	Burulma titreşim hareketi.	37
Şekil 5.12.	Düzlem dışı açı bükülme titreşimi.....	37
Şekil 6.1.	Refluks deney sistemi.....	40
Şekil 6.2.	Rigaku ZSX Primus XRF Cihazı.	41
Şekil 6.3.	Bruker D8 Advance XRD Cihazı.	44
Şekil 6.4.	Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerine ait XRD desenleri.	44
Şekil 6.5.	Modifiye klinoptilolit numunelerine ait XRD desenleri.	45
Şekil 6.6.	Doğal ve modifiye şabazit numunelerine ait XRD desenleri.	46
Şekil 6.7.	Modifiye şabazit numunelerine ait XRD desenleri.	47
Şekil 6.8.	Doğal ve modifiye (KKLI, CaKLI, 01HKLI) klinoptilolit numunelerinin azot adsorpsiyon izotermi.....	48

Şekil 6.9. Modifiye (MgKLI, 1HKLI, AgKLI, NaKLI) klinoptilolit numunelerinin azot adsorpsiyon izoterminin.....	48
Şekil 6.10. Şabazit numunelerinin (DSAB, AgSAB, NaSAB, MgSAB)..... azot adsorpsiyon izoterminin.....	50
Şekil 6.11. Şabazit numunelerinin (01HSAB, 1HSAB, CaSAB, KSAB) azot adsorpsiyon izoterminin	51
Şekil 6.12. Bruker Optics IFS66v/s FT-IR Spektrometresi.....	53
Şekil 6.13. DKLI, 01HKLI, 1HKLI ve AgKLI numunelerine ait FT-IR Spektrumu. ..	53
Şekil 6.14. NaKLI, KKLI, MgKLI ve CaKLI numunelerine ait FT-IR Spektrumu.	54
Şekil 6.15. DSAB, 01HSAB, 1HSAB ve AgSAB numunelerinin FT-IR Spektrumu...	56
Şekil 6.16. NaSAB, KSAB, MgSAB ve CaSAB numunelerine ait FT-IR Spektrumu.	56
Şekil 6.17. Setsys Evolution Setaram Termal Analiz cihazı.	58
Şekil 6.18. DKLI ve 01HKLI, 1HKLI, AgKLI numunelerinin TGA-DTA eğrileri.	59
Şekil 6.19. NaKLI, KKLI, MgKLI ve CaKLI numunelerinin TGA-DTA eğrileri.	60
Şekil 6.20. DSAB, 01HSAB, 1HSAB ve AgSAB numunelerinin TGA-DTA eğrileri.	63
Şekil 6.21. NaSAB, KHSAB, MgSAB ve CaSAB numunelerinin TGA-DTA eğrileri.	64
Şekil 6.22. 3FLEX-Micromeritics volumetrik adsorpsiyon cihazı.....	66
Şekil 6.23. Doğal klinoptilolit numunesine ait NH ₃ adsorpsiyon izoterminin.	67
Şekil 6.24. NaKLI numunesine ait NH ₃ adsorpsiyon izoterminin.....	67
Şekil 6.25. KKLI numunesine ait NH ₃ adsorpsiyon izoterminin.	68
Şekil 6.26. MgKLI numunesine ait NH ₃ adsorpsiyon izoterminin.....	68
Şekil 6.27. CaKLI numunesine ait NH ₃ adsorpsiyon izoterminin.....	68
Şekil 6.28. AgKLI numunesine ait NH ₃ adsorpsiyon izoterminin.	69
Şekil 6.29. 01HKLI numunesine ait NH ₃ adsorpsiyon izoterminin.	69
Şekil 6.30. 1HKLI numunesine ait NH ₃ adsorpsiyon izoterminin.	69
Şekil 6.31. DSAB numunesine ait NH ₃ adsorpsiyon izoterminin.	72
Şekil 6.32. NaSAB numunesine ait NH ₃ adsorpsiyon izoterminin.	72
Şekil 6.33. KSAB numunesine ait NH ₃ adsorpsiyon izoterminin.	73
Şekil 6.34. MgSAB numunesine ait NH ₃ adsorpsiyon izoterminin.....	73
Şekil 6.35. CaSAB numunesine ait NH ₃ adsorpsiyon izoterminin.....	73
Şekil 6.36. AgSAB numunesine ait NH ₃ adsorpsiyon izoterminin.	74

Şekil 6.37. 01HSAB numunesine ait NH_3 adsorpsiyon izotermi. 74

Şekil 6.38. 1HSAB numunesine ait NH_3 adsorpsiyon izotermi. 74



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

N	: Avagadro sayısı
P	: Basınç
E_1	: İlk tabakadaki adsorpsiyon ısısı
E_L	: Adsorplananın yoğunlaşma ısısı
ΔG	: Gibbs serbest enerji değişimi
λ	: Dalga boyu
ΔH	: Entalpi değişimi
ϕ_D	: Dispersiyon enerjisi
ϕ_R	: Yakın mesafe itme enerjisi
ϕ_{Ind}	: İndüksiyon enerjisi
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Infrared
KLI	: Klinoptilolit
SAB	: Şabazit
TGA	: Termogravimetrik Analiz
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
XRD	: X-ışını Kırınımı
XRF	: X-ışını Floresans

1. GİRİŞ

Geleneksel olarak zeolit terimi; yapısında alkali ve toprak alkali katyonlar içeren kristal yapıya sahip, alüminosilikat mineralleri şeklinde tanımlanmaktadır. İlk doğal mikro gözenekli alüminosilikat olan doğal zeolit uzun dönemli uygulamalardan sonra yaklaşık 200 yıl önce 1756 yılında İsveçli Mineralog Frederic Cronstedt tarafından keşfedilmiştir [1,2]. Zeolit mineraline ısıtıldıkları zaman yapısında bulunan suyun köpürmesinden dolayı kaynayan taş anlamındaki bu isim verilmiştir [3]. Zeolit mineralleri, iskelet yapılarında kovuklar ve kanallar içermeleri, bu kanallardaki sularını yüksek sıcaklıklarda yapıları bozulmadan kaybedebilmeleri ve iskelet yapısına bağlı olarak değiştirilebilir katyonlara sahip olmaları nedeniyle; adsorpsiyon, iyon değişimi, filtrasyon, moleküler elek vb. alanlarda kullanılmaktadır.

Amonyak, bazı kimyasal atıkların işlendiği tesislerde, atık suların işlem gördüğü arıtma tesislerinde, hayvancılık yapılan ve tarımsal ürünü hammadde olarak kullanan tesislerde ve çöp depolama yerlerinde oluşmakta olan kötü kokulu bir gazdır [4]. Çeşitli kaynaklardan kirlilik olarak yayılan NH_3 salınımı, göz ve boğaz tahrişi, öksürük, akut zehirlenme, akciğer ödemi, zatürre gibi hastalıklara sebep olabilmektedir [5]. İntensif balık yetiştiriciliğinde suda amonyak miktarının artması; balığın büyümesinden ve üremesinde azalmaya, serebral enerji metabolizmasında bozukluklara, solungaç ve diğer dokuların zararına, koma ve sonunda ölümlere neden olabilmektedir. Ayrıca biyolojik nitrifikasyon ve sonuç olarak suda yaşayan canlıların ölümü gibi insan sağlığı ve çevre üzerinde son derece olumsuz etkilere de sahiptir [6]. Kümeslerden yayılan amonyak gazı vejetasyon ve ekosistem üzerinde olumsuz etkilerinin olmasından dolayı çevreyi etkiler. Kümes içerisinde oluşan amonyak gazının ortamdaki uzaklaştırılmaması durumunda verim düşmektedir. Ortamdaki yüksek amonyak düzeyleri hayvanların gelişimini ve üretimini olumsuz etkilemektedir. Ayrıca, yüksek amonyağın hem bakıcılara hem de kümes içerisindeki hayvanlara zarar verdiği ve insanlar için zararlı olan amonyak düzeyinin 25 ppm olduğu belirtilmiştir. Bu nedenlerden dolayı amonyağın, ortamda istenilen düzeyde tutulması ya da ortamdaki uzaklaştırılması amacıyla zeolitlerin kullanılması önem teşkil etmektedir.

Bu tez çalışmasında, ülkemizde rezervleri bol miktarda bulunan klinoptilolit ve şabazit türü zeolitlerin doğal ve modifiye formları spektroskopik ve termal olarak incelenecektir. Ayrıca, doğaya ve insan sağlığına zararlı olan amonyak gazının doğal ve

modifiye zeolit formları ile uzaklaştırılması hedeflenmektedir. Kümeslerde yeterli oranda havalandırma gerçekleştirilmediğinde ortamda biriken NH_3 , H_2S ve CO_2 gibi zararlı gazların hayvanların sağlığının bozulmasına, üretim azalmasına dolayısıyla verimin düşmesine sebep olduğu bilinmektedir. Zeolitlerin  lkemizde ve dünyada bol miktarda bulunması ve gaz adsorplama kapasitelerinin fazla olmasından dolayı amonyak gibi zararlı gazların ortamdaki uzaklaştırılmasına önemli katkı sağlayacakları açıktır.

1.1. Konuyla İlgili Yapılmış  alışmalar

Helminen ve ark. [7] (2001), çeşitli organik ve inorganik adsorbanlar üzerindeki amonyak (NH_3) gazının adsorpsiyon verilerini, statik volumetrik cihaz kullanarak 0-101 kPa basınç aralığında ve 298,15 K'de tayin etmişlerdir. Zeolit adsorbanlar, 4A, 5A, 13X, alüminyumu giderilmiş pentasil ve klinoptilolittir. Diğer inorganik adsorbanlar, üç farklı türde alümina ve üç farklı türde silika jeldir. Organik adsorbanlar olarak ise iki tane aktiflenmiş karbon, kömür ve iki tane polimerik adsorban incelenmiştir. Polimerik adsorban Amberlyst 15 (11,346 mmol/g), yüksek basınçlarda en yüksek amonyak adsorpsiyonu kapasitesine sahiptir. 4A, 5A ve 13X zeolitleri atmosfer basıncına yakın basınçta Amberlyst 15'ten daha düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip olmalarına rağmen, bu zeolitler düşük basınçlarda daha etkin olarak amonyak adsorplamışlardır. Alümina (2,159-3,008 mmol/g) ve silika jeller (3,602-6,250 mmol/g) amonyak adsorpsiyonuna karşı ilgi göstermelerine rağmen, 4A (8,717 mmol/g), 5A (7,815 mmol/g) ve 13X (9,326 mmol/g) zeolitlerine kıyasla daha düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip oldukları belirlenmiştir. Alüminyumu giderilmiş zeolitlerin ve karbonların ise 4A, 5A ve 13X zeolitlerine kıyasla amonyak adsorpsiyonuna karşı daha az ilgiye sahip oldukları saptanmıştır. Doğal zeolit klinoptilolit ve alüminyumu giderilmiş pentasil ve faujasit zeolitlerinin amonyak adsorpsiyonu kapasiteleri ise sırasıyla 5,904, 2,347 ve 1,778 mmol/g olarak bulunmuştur.

Höylandit tipi (H-Hol) ve birnessit tipi (H-Bir) sulu mangan oksitlerinin N_2 , H_2O ve NH_3 adsorpsiyon özellikleri, zeolite kristalleri (A tipi zeolite (KN-A) ve H-tipi mordenit (H-mor)  zerindeki adsorpsiyonla kıyaslanmıştır [8]. N_2 , H_2O ve NH_3 adsorpsiyonları sırasıyla 77 K (N_2) ve 298 K (H_2O ve NH_3)'de volumetrik olarak (Belsorp 18, Japan Bell Co. ve Autosorb-1, Quantachrome Co.) tayin edilmiştir. Gaz fazından olan fiziksel adsorpsiyon için mevcut olan H-Hol ve H-Bir  zerindeki

geometrik alanların, zeolitlerinkine kıyasla daha küçük olmasına rağmen, bu adsorbanlar H_2O ve NH_3 etkileşimi için kuvvetli bir kimyasal adsorpsiyon alanı göstermişlerdir. N_2 , H_2O ve NH_3 adsorpsiyon kapasiteleri 298 K sıcaklıkta ve 10 kPa basınçta fiziksel adsorpsiyon için $KN-A > H-mor > H-Bir > H-Hol$ sıralama gösterirken, H-Bir ve H-Hol üzerindeki tersinmez NH_3 adsorpsiyon kapasiteleri KN-A'den daha büyük olarak bulunmuştur.

Asilian ve ark. [9] (2004), amonyağın uzaklaştırılması amacıyla Semnan (Z_s), Meyaneh (Z_m) ve Firoozkooh (Z_f) yörelerinden elde edilen 3 farklı doğal İran zeolitini (klinoptilolit) kullanmışlardır. Aynı şartlar altında, Z_s klinoptilolit numunesinin adsorpsiyon kapasitesi (6,30 mg/g) ($P < 0,0001$) diğer adsorbanlara kıyasla daha yüksek, Z_m numunesinin ise breakthrough zamanı (135 dk,) diğerlerinden daha uzun olarak bulunmuştur.

Benco ve Tunega [10] (2009), alkali metal katyonlarla değiştirilmiş zeolitlerin ve smektitlerin H_2O , NH_3 and C_6H_6 adsorpsiyonu özelliklerini simule etmişlerdir. Zeolitlerin katyonlarının yapıya gevşek bağlı olmalarından dolayı, smektitlerin katyonlarına kıyasla % 20-30 daha büyük bir adsorpsiyon enerjisine sahip oldukları belirlenmiştir. En yüksek adsorpsiyon enerjisine H-değiştirilmiş yapıların sahip olduğu tespit edilmiştir.

Saha ve Deng [11] (2010), sentezlenmiş mezogözenekli karbon üzerindeki CO_2 , CH_4 , N_2O ve NH_3 adsorpsiyonunu incelemiştir. Adsorpsiyon izotermi Micromeritics ASAP 2020 adsorpsiyon cihazı ile 298 K sıcaklıkta, 800 Torr basınçlara kadar volumetrik olarak elde edilmiştir. Metan (CH_4), karbon dioksit (CO_2), azot oksit (N_2O) ve amonyak (NH_3) sera gazlarıdır ve ortalama olarak küresel ısı derecelerindeki kontrol altına alınamayan artışı meydana getiren sera etkisinden doğrudan sorumlu olduklarına inanılmaktadır. Sentezlenmiş mezogözenekli karbon üzerindeki amonyak, karbon dioksit, azot oksit ve metan adsorpsiyonu kapasiteleri sırasıyla 63,9, 2,39, 1,5 ve 0,53 mmol/g olarak bulunmuştur.

Caputo ve ark. [12] (2001) Thrace bölgesine ait klinoptilolit numunesinin H_2O , CO_2 , SO_2 ve NH_3 gazlarının adsorpsiyon özelliklerini incelemiştir. 25°C'de elde edilen adsorpsiyon izotermi Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Astakhov modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. SO_2 , NH_3 ve CO_2 adsorpsiyon izotermi Langmuir

modeliyle son derece uyumlu olduğu belirlenmiş, su adsorpsiyonu için elde edilen verilerin ise Dubinin-Astakhov modeline uygun olduğu saptanmıştır. Adsorplananın k t lece yüzde değerleri $H_2O > SO_2 > NH_3 > CO_2$ sırasında azalma göstermiştir. Klinoptilolit mineralinin yüksek polariteye sahip moleküllere karşı seçicilik gösterdiği deneysel olarak doğrulanmıştır.

Hayhurst [13] (1980) ise Amerika Birleşik Devletleri'ndeki çeşitli maden yataklarından elde edilen doğal zeolit türlerinin CO_2 , SO_2 ve NH_3 gaz adsorpsiyon özelliklerini incelemiştir. Gaz adsorplama kapasiteleri gravimetrik olarak belirlenmiştir. 25  C sıcaklıkta mordenit ve klinoptilolit türü doğal zeolitlerin NH_3 adsorplama kapasitelerinin sırasıyla 3,87 g/100g kuru zeolit ve 4,02 g/100 g kuru zeolit olduğu belirlenmiştir.

Kallo ve ark. [14] (1982) ise Macaristan'ın Tokaj Hills bölgesinden alınan klinoptilolit ve mordenit numunelerinin N_2 , O_2 , H_2O , CO_2 , SO_2 ve NH_3 gaz adsorpsiyon özelliklerini incelemişlerdir. Klinoptilolit ve mordenit numunelerinin 293 K sıcaklıkta NH_3 adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla yaklaşık 4,0 ve 2,3 mmol/g olduğu belirlenmiştir.

G ltl ve Hafner [15] 2012 yılında yapmış oldukları çalışmalarında, yapısı protonla zenginleştirilmiş zeolit (Na-değiştirilmiş şabazit)  zerine farklı teoriler eşliğinde adsorpsiyon işlemleri gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca ölçülebilir sıcaklık eğrilerinin adsorpsiyon özelliklerine etkilerini araştırmış ve oda sıcaklığında molekülün asit bölgesine bağlanması, alkan ve zeolit arasındaki van der Waals etkileşimlerinin bozulduğu, artan sıcaklığın da durumu olumsuz etkilediği sonucuna ulaşmışlardır.

Gholamreza ve ark. [16] 2011 yılında yaptıkları çalışmada klinoptilolit numunesinin NH_3 adsorpsiyon özelliklerini çeşitli parametrelerle (pH, konsantrasyon, temas süresi ve sıcaklık) bağlı olarak incelemişlerdir. Hedeflenen amonyak bileşiğinin kaldırılmasında sıcaklığın pozitif etki ettiğini açıklamışlardır. Amonyak için maksimum deneysel adsorpsiyon kapasitesini 49,7 mg/g olarak bulmuşlardır.

Krishnani K.K ve ark. [17] 2012 yılında, doğal ve gümüş iyon değişimi zeolitlerde amonyak giderimi üzerine çalışma yapmışlardır. Gümüş ile modifiye edilmiş zeolitlerde sulu çözeltilerdeki amonyakın %20-37 değerlerinde ortadan kaldırıldığını belirtmişlerdir. Ayrıca gümüşle modifiye edilmiş zeolitlerin düşük maliyetli olmasından

dolayı çevresel sistemlerde amonyağın giderilmesinde kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Azhar A.H ve ark [18] (2012) ise zeolit üzerine amonyak adsorpsiyon işlemini batch yöntemiyle gerçekleştirerek adsorpsiyon izotermelerini Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanarak belirlemişlerdir ($R^2 > 0,9$). Deney sonuçlarına göre zeolitlerde amonyak adsorpsiyonunun aktiflenmiş karbona göre daha iyi sonuç verdiğini bulmuşlardır. Zeolitlerde 17,45 mg/g iken aktiflenmiş karbonda bu değer 6,08 mg/g olarak belirlenmiştir.

Rahmani A.R. ve ark. [19] 2004 yılında, İran'daki Semman madeninden temin ettikleri klinoptiloliti Amerikan standartlarına göre ezmişler ve öğütmüşlerdir (20, 30 ve 40 mesh). Klinoptilolit zeolit numunesi için katyon seçicilik sıralaması K^+ , NH_4^+ , Na^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} şeklinde bulmuşlardır. Yapılan çalışmalar sonucunda, klinoptilolit hem teknik hem de ekonomik olarak atık su arıtımında etkili olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Karel C. ve ark. [20] 2005 yılında, doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerini amonyağın ortamdan kaldırmak amacıyla sentezlemişlerdir. Klinoptiloliti H_2SO_4 , H_3PO_4 and HNO_3 asit çözeltileriyle modifiye etmişlerdir ve temas süresi ise 10 dakikadır. Amonyak adsorpsiyonunda ise farklı sorpsiyon sıcaklarında çalışmışlardır ($20^\circ C$, $35^\circ C$ ve $50^\circ C$). Deneysel sonuçlara bakıldığında inorganik asitlerle yapılan modifiyelerin amonyak adsorpsiyon kapasitesini arttırdığını gözlemişlerdir. Doğal klinoptilolite kıyasla modifiye edilmiş klinoptilolitlerin amonyak alımı yaklaşık olarak 2-3 kat arttığı belirlenmiştir. H_2SO_4 ve HNO_3 ile yapılan modifiyelerin amonyağı ortadan kaldırmak için iyi bir aday olduğunu ifade etmişlerdir.

Literatürde mevcut olan çalışmalar incelendiğinde, doğal ve modifiye zeolit numuneleriyle amonyak gazının ortamdan uzaklaştırılması amacıyla yapılan çalışmaların sınırlı sayıda olduğu ayrıca ülkemizde bulunan şabazit ve klinoptilolit numuneleriyle volumetrik adsorpsiyon cihazlarının kullanıldığı amonyak adsorpsiyon çalışmalarının yapılmadığı belirlenmiştir.

2. AMONYAK (NH₃)

Amonyak isminin kökeni Eski Mısır'a dayanır. İlk kez saf amonyak gazı 1774 yılında İngiliz Kimyager Joseph Priestley tarafından üretilmiştir. Amonyak gazının tam bileşimi, ilk kez 1785 yılında İngiliz Kimyager Claude Louis Berthollet tarafından açıklanmıştır [21].

Amonyak; formülü NH₃ olan, azot atomu ve hidrojen atomundan oluşan renksiz, keskin ve hoş olmayan kokuya sahip bir gazdır. Amonyak molekülü, bir azot ve üç hidrojen atomundan oluşur.

Amonyak, kovalent bağlı bir bileşiktir. Molekül polar olduğundan su içinde yüksek oranda çözünür. Amonyak molekülleri kendi aralarında olduğu gibi su molekülleri ile de zayıf hidrojen bağı oluşturur, bu nedenle suda çözünür. Amonyak molekülünde sterik sayı 4'tür. sp³ hibritleşmesi yapmış azot atomunun çevresinde bağ yapımına katılan üç tane ortaklanmış elektron çifti ve bir tane de bağ yapımına katılmayan elektron çifti vardır. Ortaklanmamış elektron çifti, bağdaki elektron çiftlerini iterek kendisinden en uzak kalacakları noktaya itmeye çalışır. Bu durumda düzgün dörtyüzlü yapıdaki 109,5°'lik açı küçülür. Ortaklanmamış elektron çiftinden dolayı molekülün geometrik yapısı düzgün dörtyüzlü değil, üçgen piramit şeklinde olur. Elektron çiftleri arasındaki açı da 107°'dir (Şekil 2.1) [22].



Şekil 2.1. Amonyak molekülünün kimyasal yapısı

Amonyak endüstride son derece önemli ve yaygın ölçüde kullanılan bir maddedir. Gübre, ilaç, boya, parfüm gibi maddelerin sentezlenmesinde ilk aşamada kullanılmaktadır. Amonyak yapay gübre olarak kullanıldığı gibi, soda yapımında, soğutma işlemlerinde de yararlanılmaktadır.

Amonyak çözeltisi, gümüş takımların temizlenmesinde, kumaş lekelerinin çıkarılmasına yarar. Tıpta da yakıcı olarak kullanılmaktadır. Amonyak molekülüne ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. NH_3 'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri

Renk	Renksiz
Molekül Ağırlığı	17,03 g/mol
Yoğunluk	0,6942 g/cm ³
Erime Noktası	-77,73 °C
Kaynama Noktası	-33,33 °C
Kritik Sıcaklığı	132 °C
Koku	Keskin Kokulu
Koku Eşiği	20 ppm
Suda Çözünürlük	Tamamen Çözünür
Dipol Momenti	1,42 Debye
Kritik Çap	3,6 Å
Polarizabilite	2,103 Å ³

2.1. Amonyak Molekülünün Sağlık ve Çevre Üzerine Etkileri

Amonyak canlılar için zehirli bir maddedir, kullanılırken dikkat edilmesi gerekir. Amonyak atmosferde, başlıca kirleticidir, diğer bileşiklerle kombine olmuş ve atmosferdeki reaksiyonlar sonucu ikincil kirleticiler gibi değişik formlarda bulunur [23]. Son yıllarda Danimarka'da yapılan bir araştırmayla amonyak buharlaşmasının güneş radyasyonuna maruz kaldığında atmosferdeki nitrik asit oluşumuna katkısının ihmal edilemeyecek boyutta olduğu belirlenmiştir. Yağmurun amonyum içeriği toprakta, su havzalarında ve göllerde nitrifikasyon yapan bakteriler ve oksijen sayesinde amonyum nitrik asite dönüştüğünde yağmurun asitidesini ayrıca 4 kat arttırmaktadır. Asit yağmuru toprağın kimyasal yapısını ve biyolojik koşullarını etkilemektedir.

Toprağın yapısında bulunan kalsiyum, magnezyum gibi elementleri yıkayarak taban suyuna taşımakta, toprağın zayıflamasına ve zirai verimin düşmesine neden olmaktadır.

Azot bileşikleri bitkilerin özümseyeceği miktardan fazla olduğu zaman toprağın asitleşmesinde rol oynamaktadır [6].

Balık üretim tesislerinde suda amonyak miktarının artması, balığın gelişimini etkilemekte ve üremesinde azalmaya, serebral enerji metabolizmasında bozukluklara, solungaç, karaciğer, böbrek ve dokularda zararlara, koma ve sonunda ölümlere neden

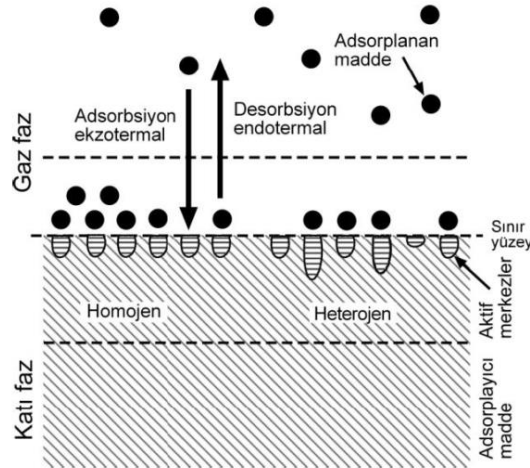
olabilmektedir [24, 25]. Amonyak ayrıca aşırı gübreleme etkisiyle alıcı su kaynaklarında ötrofikasyona neden olur ve su kalitesinin bozulmasına sebep olur. Ayrıca sularda amonyak koku problemine neden olmakta ve fekal kirliliğe yol açmaktadır. Bunun sonucunda da amonyak, suyun yaşam kalitesini değiştirdiği için canlı yaşamının olumsuz etkilenmesine sebep olmaktadır [26,27]. Amonyak emisyonunun asidifikasyona olan katkısı önem arz etmektedir. Hollanda’da 1989 yılındaki toplam asit birikiminin % 45’inin amonyaktan kaynaklandığı bildirilmektedir. Diğer uçucu bileşikler ile amonyağın birleşimi, koku sorununun ortaya çıkmasında etkili rol oynamaktadır. İkincil bir kirlletici olarak amonyağın etkisi ise diğer bileşiklerle girdiği reaksiyonların son ürününe bağlıdır. Azot oksit oluşumuna neden olan amonyak oksidasyonu, sera gazı oluşturarak, yer seviyesinde ozon etkisi oluşturmaktadır [28,129].

Kümeslerde en yaygın hava kirlletici amonyak gazıdır. Kümeslerden yayılan amonyak gazı vejetasyon ve ekosistem üzerinde negatif etkilerinin olmasından dolayı çevreyi etkiler [30]. Kümes içerisinde oluşan amonyak gazının ortamdaki uzaklaştırılmaması durumunda verim düşmektedir. Ortamdaki yüksek amonyak düzeyi kümes hayvanların gelişimini ve üretimini olumsuz etkilemektedir [31]. Ayrıca, insanlar için zararlı olan amonyak düzeyinin 25 ppm olduğu ve bunun hayvanlar için olandan daha yüksek olduğunu belirtilmiştir. İlave olarak amonyağın canlıların gözlerindeki bazı zarlara ve solunum sistemine zarar verdiğini, solunumla bulaşan hastalıklara duyarlılığın arttığını ve canlılarda davranış bozukluğuna yol açtığını ve kümes hayvanlarının sağlığı için barınaklar içindeki amonyağın kontrol altında tutulması gerektiği bildirilmiştir [32, 33].

3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon ilk olarak 1773 yılında C.W. Scheele tarafından gazlar için ve daha sonra 1785 yılında Lowitz tarafından sıvılar için uygulanmış fiziksel ve kimyasal bir işlemdir [34]. 1814 yılında gaz adsorpsiyonu olayının ekzotermik doğası Soussure tarafından ileri sürülmüştür ve 1854 yılında Favre tarafından kömür üzerine adsorplanan çeşitli gazlarla ilgili adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.

1881 yılında adsorplanan gaz ile basıncı ilişkilendiren çalışmalar Chappius ve Kayser tarafından gerçekleştirilmiştir [35]. Atom, iyon ya da moleküllerin bir maddenin sınır yüzeyinde tutunması olayına adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayı yüzeyi ilgilendiren bir olay olduğu için bir katı veya bir sıvı yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olarak da tanımlanır. Adsorplanan maddeye adsorbat, adsorplayan maddeye ise adsorban ya da adsorbent denir [36,37]. Adsorpsiyon işlemi Şekil 3.1’de verildiği gibidir.



Şekil 3.1. Katı faz üzerinde adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri

3.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan madde molekülleri ile adsorban molekülleri arasındaki elektrostatik çekim veya van der Waals kuvvetlerinden dolayı meydana gelen adsorpsiyon türüne “fiziksel adsorpsiyon” denir. Kimyasal adsorpsiyonda, adsorplanan ve adsorplayan molekülleri arasında karşılıklı elektron alışverişi veya paylaşımı ile fiziksel adsorpsiyondaki bağlara göre daha kuvvetli olan kimyasal bağlar oluşur.

Fiziksel adsorpsiyon tersinirdir, adsorpsiyon şartları değiştirilirse adsorbat kolaylıkla adsorban üzerinden uzaklaştırılabilir ve bu olaya “desorpsiyon” diğer bir ifadeyle “negatif adsorpsiyon” denir. Kimyasal adsorpsiyon tersinmez süreçtir. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan madde adsorban yüzeyinde belirli noktalarda sabit olmayıp, adsorplanan moleküller yüzeyin tamamı üzerinde hareket edebilir [38,43]. Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorplanan katı yüzeyinde reaksiyona girdikleri adsorplayıcılar ile kimyasal bağ oluştururlar.

Fiziksel adsorpsiyon çok tabakalı olabilirken, kimyasal adsorpsiyon, tek tabaka ile sınırlıdır. İlk tabakayı takip eden tabakalardaki tutulmalar, sadece fiziksel adsorpsiyon ile gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar [38,39]

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorban	Tüm Katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorbat	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, sıvılar, çözünmüş katılar	Bazı kimyasal reaktif maddeler, çözünmüş katılar
Sıcaklık Sınırı	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon Isısı	Düşük	Yüksek
Hız	Çok hızlı	Sıcaklığa bağlı olarak değişir
Geri dönüşüm (Desorpsiyon)	Yüksek geri dönüşüm (tersinir)	Genelde geri dönüşümsüz (tersinmez)
Bağ kuvvetleri	Moleküller arasında	Moleküller içinde
Entalpi etkisi	Daima Ekzotermik Yoğunlaşma mertebesinde	Çoğunlukla Ekzotermik, Reaksiyon ısıları mertebesinde
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutu tayini için	Yüzey-reaksiyon kinetiklerinin ifadesi ve aktif merkez alanının tayini için

Fiziksel adsorpsiyonun oluşması için ilave bir aktivasyon enerjisine gerek duyulmazken, kimyasal adsorpsiyon sürecinde ise aktivasyon enerjisi gerekebilir [44]. Zeolitlerde fiziksel adsorpsiyon olayı iki basamakta gerçekleşmektedir.

Birinci basamakta mikrogözeneklerin dolumu (birincil gözeneklerdeki adsorpsiyon), ikinci basamakta ise yüksek basınçlarda yüzeyin kaplanmasıdır. İkinci basamak, tek tabakalı ve çok tabaklı adsorpsiyon içerir ve mezogözeneklerin ve makrogözeneklerin çeperlerinde kapiler yoğunlaşma (ikincil gözeneklerdeki adsorpsiyon) meydana gelmektedir [45].

Kapiler yoğunlaşmaya çoğunlukla histerezis eşlik etmektedir. Adsorpsiyon histerezisi, adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri uyuşmadığı zaman meydana gelmektedir [46].

3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Bazı Faktörler

Adsorban ve adsorbat maddenin fiziksel, kimyasal özellikleri ve adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın özelliği adsorpsiyon işleminin verimini etkileyen temel faktörler arasında yer almaktadır.

3.2.1. Adsorbanın yüzey alanı

Çok fazla sayıda gözenek içeren katı maddelerin adsorpsiyon gücü de yüksektir. Adsorban katı, ne kadar küçük parçalara bölünürse yüzey alanı o kadar artacağından adsorpsiyon kapasiteside o derece artar. Adsorban yüzey alanı (m^2g^{-1}) birimi ile ifade edilir.

3.2.2. Sıcaklık

Adsorpsiyon işleminde sıcaklık, adsorpsiyon türünü belirleyen önemli bir ölçüt olup, gerçekte adsorpsiyon hızı üzerinde etkilidir. Adsorpsiyon işlemi genelde ekzotermik olduğundan, sıcaklığın artması ile adsorpsiyon miktarı azalır [47].

3.2.3. Adsorbanın tanecik boyutu ve adsorban miktarı

Adsorpsiyon hızı, partikül boyutu azaldıkça artar ve sabit boyuttaki adsorbanlar için belli bir aralıkta adsorban miktarı ile hemen hemen doğrusal olarak artmaktadır.

3.2.4. Adsorbanın gözenek boyutu ve adsorbatın molekül büyüklüğü

Adsorpsiyon olayında adsorplanan madde molekülleri adsorbanın gözeneklerine girdiği için, moleküler boyut adsorpsiyonda önemli bir rol oynar.

Aktif karbon gibi gözenekli yapıdaki malzemelerde mikro ($d < 2nm$), mezo ($2 < d < 50 nm$) ve makro ($d > 50 nm$) olmak üzere farklı çapa sahip gözenekler vardır. Mikrogözenekler küçük moleküllerin kolaylıkla adsorbe edilmesi için uygundur.

Adsorban molekülünde, makrogözeneklerin geniş hacimde bulunması, hacimce büyük moleküllerin tutulması için daha uygun bir durumdur. Geniş boyutlu olan orta büyüklükteki mezogözeneklerin, adsorplanan maddenin küçük gözeneklere hızlı geçişini sağladığı bilinmektedir [47,48].

3.2.5. Adsorbanın özellikleri

Adsorpsiyon olayı yüzeyde gerçekleştiği için büyüklüğü de özel olarak yüzey alanıyla doğru orantılıdır [43]. Adsorbanın; geniş yüzey alanına, belirli bir gözenek dağılımına sahip olması, gözenek hacmine ve parçacıklı bir yapıda olması istenilen özellikler arasındadır. Adsorbanın parçacık boyutunun azalması ile adsorplama kapasitesi arttığı bilinmektedir [39,43].

3.3. Adsorpsiyon İzotermi

Sıcaklık sabit kalmak koşuluyla gaz fazdaki adsorpsiyon sadece basınca bağlıdır. Sonuçta, adsorplanan madde miktarının elde edilen verilerle yani adsorplanan madde miktarının basınçla değişimini veren eğrilere “adsorpsiyon izotermi” denir. Gaz fazından adsorpsiyon için adsorplanan madde miktarları deneysel yolla belirlenerek $f(P)$ = mol/g ya da $f(P/P_0)$ = mol/g adsorpsiyon izotermi çizilir. Buradaki, P denge basıncını, P_0 adsorpsiyonun gerçekleştiği sıcaklığındaki doymuş buhar basıncını, P/P_0 değeri 0 ile 1 arasında değişen bağıl denge basıncını ifade etmektedir. Bağıl denge basıncının 1’e ulaşması, adsorpsiyonun tamamlandığı anlamına gelmektedir [39].

3.3.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

En basit ve en çok kullanılan modellerin biri olan Langmuir izoterm modeli, 1915 yılında Irving Langmuir tarafından geliştirilmiştir.

Adsorplanan madde tarafından kaplanan yüzeyler için dengede adsorpsiyon ve desorpsiyon hızlarının eşit olması kabulüne dayanır ve tek tabakalı adsorpsiyon süreçleri için kullanılan modeldir.

Dinamik denge, adsorpsiyon için hız sabiti k_a ve desorpsiyon hız sabiti k_d olmak üzere, $A(g) + S(yüzey) \rightleftharpoons AS(yüzey)$ şeklinde kurulur. Adsorpsiyona bağlı yüzey kaplama kesrinin (θ) değişim hızı, A’nın kısmi basıncı P ve boş yerlerin sayısı ile $N(1-\theta)$ ile orantılıdır. Burada, N; yüzeyde adsorbe olacak yerlerin toplam sayısıdır [39,43].

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a P N (1 - \theta) \text{ desorpsiyona bağılı } \theta \text{'nın değişim hızı, adsorplanan türlerin sayısı (N}\theta\text{)}$$

ile orantılıdır.

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d N \theta \text{ dengede net bir değişim olmadığından, bu iki hızın toplamı sıfıra eşittir.}$$

Buradan θ 'nın çözümüyle Langmuir izotermi elde edilir.

$$\theta = \frac{K_L P}{1 + K_L P} \quad (3.1)$$

$$q = q_m \theta = \frac{q_m K_L P}{1 + K_L P} \quad (3.2)$$

elde edilir. Burada K_L Langmuir izoterm sabitir. Eşitlik 3.2'de adsorplanan hacimlere

göre düzenlenirse, $\theta = \frac{V}{V_\infty}$ ve V_∞ tam kaplanmaya ilişkin hacim olmak koşuluyla

doğrusal eşitlik için,

$$\frac{P}{V} = \frac{P}{V_\infty} + \frac{1}{K_L V_\infty} \quad (3.3)$$

yazılabilir.

3.3.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

1906 yılında Freundlich tarafından, homojen olmayan katı yüzeyindeki adsorpsiyon için türetilmiştir. Bu yarı-deneysel formül, heterojen yüzeylerin karakteristiğine ve aktif merkezlerin üstel dağılımına bağlılık göstermektedir.

Gaz adsorpsiyonu için;

$$\theta = K_F P^{1/n} \quad (3.4)$$

şeklinde yazılabilir. Burada; K_F ($\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$) ve n Freundlich sabitleridir. Çözeltilerden adsorpsiyon için eşitlik

$$q_d = K_F C_d^{1/n} \quad (3.5)$$

halini alır. Eşitlik 3.5'in doğal logaritması alınırsa,

$$\ln q_d = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_d \quad (3.6)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitliğe göre $\ln q_d$ 'ye göre $\ln C_d$ değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğimi $1/n$ 'i, ordinate kesim noktası ise $\ln K_F$ 'yi verir [43].

3.3.3. BET (Brunauer-Emmett-Teller) adsorpsiyon izotermi

Katı malzemelerin yüzey alanlarının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntem olan BET izotermi, Langmuir izoterminin çok tabakalı adsorpsiyona uyarlanması olarak düşünülebilir.

İzoterm, Brunauer, Emmett ve Teller tarafından P/P_0 bağıl denge basıncında adsorplanan gaz için,

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)P}{V_m c P_0} \quad (3.7)$$

şeklinde verilmiş olup burada P_0 adsorplananın deney sıcaklığındaki doymuş buhar basıncı, V_m , tek tabaka kapasitesidir ve T ise mutlak sıcaklıktır. c ise,

$$c = \exp[E_1 - E_L]/RT \quad (3.8)$$

bağıntısına göre adsorpsiyon ısısının, yoğunlaşma ısısını aşan miktarının ölçüsüdür. Burada E_1 ilk tabakadaki adsorpsiyon ısısı, E_L ise adsorplananın yoğunlaşma ısısıdır. P/P_0 bağıl basınç değerine karşı $P/V(P_0-P)$ değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. Doğrunun eğimi, $\frac{(c-1)}{V_m c}$ doğrunun kesimi ise $1/V_m c$ ye eşittir. BET kuramı düşük bağıl basınçlarda ($P/P_0=0,05-0,35$) güvenilirdir. BET adsorpsiyon izotermi, Brunauer tarafından önerilen 5 tür izotermin ikincisine karşılık gelmektedir [51].

3.4. Adsorpsiyon İzotermlerinin Sınıflandırılması

Bir adsorpsiyon süreci en iyi şekilde izotermelerden anlaşılabilir fakat izotermelerden adsorpsiyon hızı hakkında bir bilgi edinilemez. Bununla birlikte fiziksel adsorpsiyondan dolayı elde edilen izotermelerin büyük çoğunluğu yaygın olarak Uluslararası Kurumsal ve Uygulamalı Kimya Birliği'nin sınıflamasına göre 6 tipte gruplanabilmektedir. İlk 5 tip sınıflama ilk olarak S. Brunauer, L.S. Deming ve E. Teller tarafından BDDT sınıflaması olarak önerilmiştir [44,49]. Bu sınıflama çoğunlukla Brunauer sınıflaması olarak da ifade edilir. Şekil 3.2'de Uluslararası Kurumsal ve Uygulamalı Kimya Birliği'ne ait 6 tip sınıflamayı içermektedir [50,51].

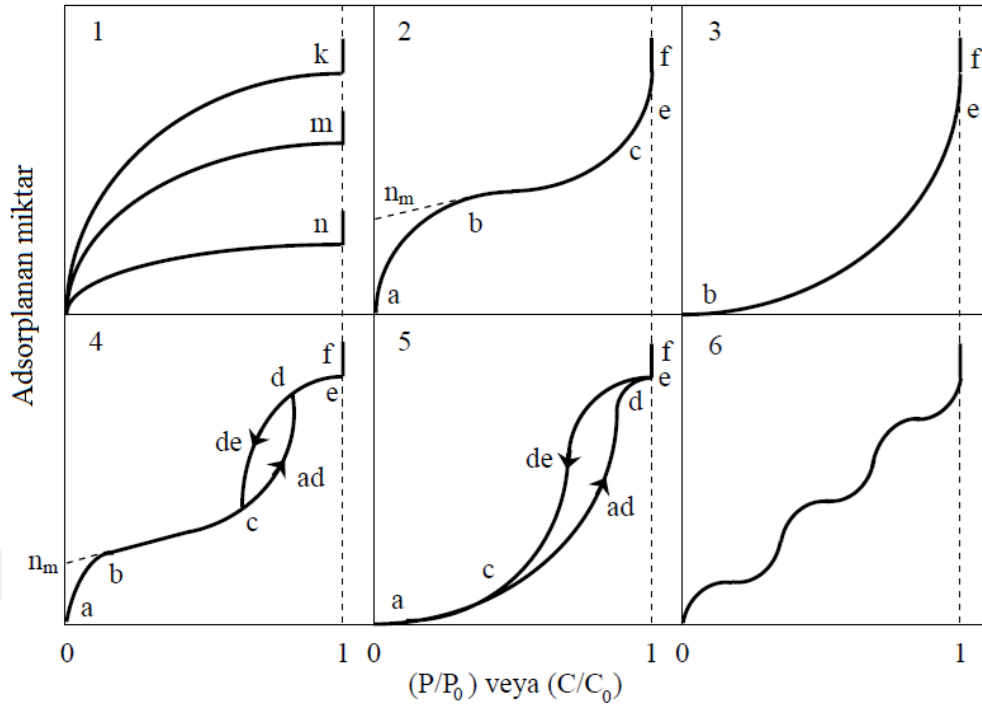
Şekildeki P/P_0 bağıl denge basıncını, C/C_0 ise bağıl denge konsantrasyonunu göstermektedir. Buradaki P_0 doymuş buhar basıncını, C_0 ise doymuş çözeltinin konsantrasyonunu, yani çözünürlüğü göstermektedir. Aynı izotermeler P/P_0 yerine P denge basıncı, C/C_0 yerine de C denge konsantrasyonu alınarak çizilebilir.

Şekildeki $P/P_0 = 1$ ya da $C/C_0 = 1$ değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrilerindeki dikey olarak yükselmeye başlar. Bu dikey yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir. Bu izoterm altı tipte şu şekilde açıklanabilir:

Tip I. Monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermik ve n eğrilerine benzer. Diğer taraftan, mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi k eğrisine, makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise n eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak gözenekler tümüyle dolduğunda adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Ayrıca, adsorplama gücü düşük olan makrogözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır. Bu nedenle, mikro ve makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi aralarındaki yükseklik farkı dışında şekil olarak birbirlerine benzemektedir.

Tip II: Birinci tip tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzer. İzotermi ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal (kapiler) yoğunlaşma tamamlanmaktadır [41,50]. İzotermi b noktasından sonraki doğrusal kısmının uzantısından n_m tek tabaka kapasitesi grafikten yaklaşık olarak okunabilir.

Tip III: Üçüncü tip izoterm tüm basınç aralığı boyunca P/P_0 eksenine dış bükeydir ve bu nedenle B noktası göstermemektedir. Bu durum adsorplanan-adsorplayıcı arasındaki çekici etkileşimlerin zayıf olduğunu ve adsorban-adsorbat arasındaki etkileşimlerin önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Bu tip izoterm yaygın olmamakla birlikte polietilen üzerine azot adsorpsiyonu ve temiz grafit bazal düzlemi üzerine su buharı adsorpsiyonu gibi uygulamalar bu tip izoterm vermektedir [41,44,50].



Şekil 3.1. Adsorpsiyon izotermelerinin 6 karakteristik tipi

Tip IV: Bu izoterm karakteristik özelliği mezoporlarda gerçekleşen kapiler yoğunlaşma ile ilgili olan histerezis halkasıdır. Yüksek P/P_0 aralığındaki limit adsorpsiyon izotermde bir düzlüğe yol açar ki bu durum gözenek dolumunun tamamlandığını gösterir. Dördüncü tip izoterm başlangıç kısmı Tip II izotermde olduğu gibi tek tabaka-çok tabaka adsorpsiyonun oluşumunu göstermektedir. Pek çok mezogözenekli endüstriyel adsorplayıcı bu tip izoterm vermektedir.

Tip V: Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzer. İzoterm ac parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplama gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir [39].

Tip VI: Basamakların keskinliğinin sisteme ve sıcaklığa bağlı olduğu altıncı tip, tekdüze gözenekli olmayan yüzey üzerine aşamalı çok tabakalı adsorpsiyonu göstermektedir. Bu tip izoterm en iyi örnek sıvı azot sıcaklığındaki grafitleştirilmiş karbonlar üzerine argon ya da kripton adsorpsiyonuyla elde edilebilir [41,50].

3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, termodinamik verilerden biri olan entalpi değişiminin büyüklüğüyle ayırt edilebilir. Bazı kimyasal adsorpsiyonlar hariç, sabit basınçta özel durumlar dışında, adsorpsiyon ekzotermiktir. Kendiliğinden yürüyen bir olayda ΔG negatiftir. Ayrıca gaz veya sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiği için adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi (ΔS) de negatiftir. ΔH , entalpi değişimi ve ΔG 'de serbest enerji değişimi olarak ifade edilirse termodinamik bağıntı $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ şeklinde gösterilir. Buna göre negatif entropili işlem, ΔG serbest enerjisinin negatif olabilmesi, yani işlemin belli bir dereceye kadar gerçekleşmesi için, negatif bir ΔH değerine sahip olmalıdır. Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin negatif olması, adsorpsiyon olayının ekzotermik olduğu gösterir [43].

3.6. Adsorpsiyon Potansiyel Enerjisi

Adsorpsiyon, etkileşim potansiyel enerjisi ϕ 'nin, bir gaz molekülünün adsorbe edilmiş duruma getirilmesi için yapılan işe eşit olduğu zaman meydana gelmektedir. İlk yaklaşım olarak; adsorpsiyon durumu, doymuş buhar basıncında olduğu varsayılır.

$$-\phi = \Delta G = \int_P^{P_0} V dP = RT \ln \frac{P_0}{P} \quad (3.9)$$

burada, ΔG = Gibbs serbest enerji değişimi, P_0 = doymuş buhar basıncı, P ise adsorpsiyon meydana geldiği zamanki basıncı ifade etmektedir.

Adsorbat molekülü ile adsorban arasındaki toplam potansiyel, adsorbat-adsorbat ve adsorbat-adsorban arasındaki etkileşimlerin toplamıyla bulunur. Bu eşitlik

$$\phi_{\text{toplam}} = \phi_{\text{adsorbat-adsorbat}} + \phi_{\text{adsorbat-adsorban}} \quad (3.10)$$

şeklinde verilmektedir. Adsorban, adsorbat-adsorbat etkileşimine yalnızca ikincil derece olarak etkiler. Bu yüzden ikincil terim üzerine dikkatimizi vererek, adsorbat-adsorban potansiyeline ϕ diyerek bu terimi açıklayalım. Adsorbat-adsorbant etkileşimine 3 temel tip katkıda bulunur. Bunlar; dispersiyon, elektrostatik ve kimyasal bağ etkileşimi olarak verilmektedir.

Sonuncu gelen, kimyasal bağ adsorpsiyon için son zamanlarda keşfedilmiştir. Fiziksel adsorpsiyon için adsorbat-adsorban potansiyeli,

$$\phi = \phi_D + \phi_R + \phi_{\text{Ind}} + \phi_{\text{Fü}} + \phi_{\text{FQ}} \quad (3.11)$$

şeklinde. Burada ϕ_D = dispersiyon enerjisi, ϕ_R = yakın mesafe itme enerjisi, ϕ_{Ind} = İndüksiyon enerjisi (Elektrik alan ve indüklenmiş dipol arasındaki etkileşim), $\phi_{F\mu}$ = elektrik alan (F) ve kalıcı dipol moment (μ) arasındaki etkileşim, ϕ_{FQ} = Alan gradyenti ($\vec{F}$) ve kuadrupol (Q) arasındaki etkileşim

İlk iki yaklaşım ($\phi_D + \phi_R$), spesifik olmayan etkileşim olarak tüm sorban-sorbat sistemlerinde faaldır. Son üç katkı ise katı yüzeyi üzerindeki yüklerden dolayı meydana gelmektedir. Bu yükler bilindiği gibi elektrik alan meydana getirir. Aktiflenmiş karbon için spesifik olmayan etkileşimler baskındır. Metal oksitler, zeolitler ve iyonik katılar için elektrostatik etkileşimler genellikle baskındır ve bu elektrostatik etkileşimler adsorbat molekülüne bağlıdır [52].

4. ZEOLİTLER

4.1. Zeolitlerin Temel Yapıları ve Özellikleri

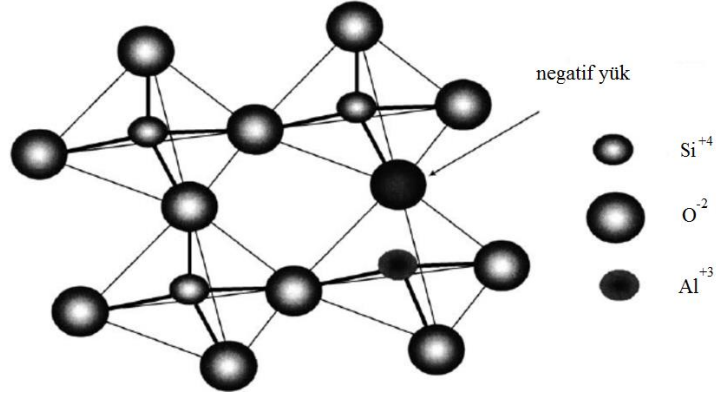
Doğal zeolitler, ilk olarak 1756 yılında İsveçli Mineralog Fredrich Crostedt tarafından keşfedilmişlerdir ve bu kristallere ısıtıldıkları zaman yapılarında bulunan suyun köpürmesinden dolayı “zeolit” adı verilmiştir. 19. Yüzyıl esnasında, doğal zeolitlerin mikrogözenek özellikleri ve adsorpsiyondaki kullanımı ile iyon değişimi özellikleri aşamalı olarak keşfedilmiştir [53,54].

Zeolit grubu mineralleri üflece tutulduğunda kabarak erirler. Bu gruba giren mineraller sulu bileşikler olup başlıca kalsiyumlu ve alkalili alüminyum silikatlardır. Bu minerallerin suları değişkendir, ısı derecesinin biraz yükseltilmesi ile yapıdan uzaklaşabilir. Suyu uzaklaştırılan zeolitler havadan (ortamdan) yeniden su alarak eski bileşimine dönebilir. Zeolitler genellikle renksiz ve beyaz olup, karışan yabancı maddeler dolayısıyla renkli olur. Sertliği 3-5 arasında olup, özgül ağırlıkları 2,1-2,3 arasındadır [55]. Yapısal olarak zeolitler, oksijenleri ortaklaşa kullanarak birbirine bağlanmış AlO_4 ve SiO_4 dörtyüzlülerden oluşan üç boyutlu örgü yapıya sahiptirler. Genel olarak kristalografik birim hücre için yapısal formülü;

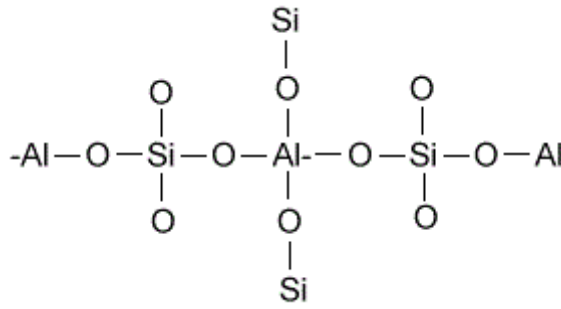


şeklinde verilmektedir. Burada M, n değerli bir katyonu, z ise su moleküllerinin sayısını göstermektedir. SiO_2/AlO_2 mol oranı, (y/x) zeolit türüne bağlı olarak 1 ile 5 arasında değişir. (x+y) toplamı, birim hücredeki toplam dörtyüzlü sayısını vermektedir. Bu nedenle zeolit yapısı üç bileşene ayrılabilir: alüminosilikat yapı, metal katyonlarını içeren iskelet içerisindeki birbirine bağlı boş kısım ve su molekülleri [55].

Herhangi bir zeolit kristalinin temel yapı birimi SiO_4 ya da AlO_4 dörtyüzlüsüdür. Bu dörtyüzlünün merkezinde, oksijen iyonundan çok daha küçük olan silisyum ya da alüminyum iyonu ve dört köşesinde de oksijen iyonları bulunur. Zeolitin yapısı ve temel birimi Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Zeolitin yapısı [45]



Şekil 4.2. $[SiO_4]^{-4}$ ya da $[AlO_4]^{-5}$ dörtyüzlüsü (temel yapı birimi) [45]

Zeolitler, tek form gözenek boyutlu alüminyum silikat kristallerinden oluşan mikro gözenekli yapılardır. Zeolitler milimetre ölçekli granüllere gömülü mikron veya daha küçük kristallerde katalizör veya adsorban olarak kullanılır. Ayrıca bazı tür zeolitlerin gözenek boyutları, ksilen izomerleri ve hafif hidrokarbonlar gibi ticari önemi olan karışımların ayrılması için uygundur [45]. Gazların ve sıvıların adsorpsiyonu, iyon değiştirme ve reaksiyonları katalizleme olmak üzere önemli özelliklere sahip olmalarından dolayı sanayi alanında oldukça etkin bir yere sahiptirler. Doğal zeolitlerin doğada bol miktarda bulunması, ucuz olması ve modifiye edilebilir olması nedeniyle endüstriyel alanda, tarım ve hayvancılık alanında ve çevre kirliliğinin kontrolünde kullanım potansiyeli bulmuştur [46].

Zeolitler başlıca hidrotermal olarak oluşur ve genellikle basalt ve fonolit gibi yeni volkan taşlarının ve tüflerinin kabarcık, oyuk, yarık gibi boşluklarında oturaklı kristal olarak bulunur. Şabazit, filipsit, harmotom, hōlandit, analsim, klinoptilolit, natrolit gibi mineraller en önemli zeolit grubunu oluşturmaktadır [47].

4.2. Doğal Zeolitlerin Sınıflandırılması

Zeolitlerin sınıflandırılması için üç farklı sınıflandırma mevcuttur. Bu sınıflandırmalardan birinci ve ikinci sınıflandırma, “kristal yapı görünüşü” temeline dayanır. Üçüncü sınıflandırmada benzer özelliklere sahip zeolitler aynı grup içinde yer alırlar [47,56]. Zeolitlerin sınıflandırılmasından ilki, belirli kafesler ile kafes topolojisine temeline dayanan ve üç harften meydana gelen bir kodlama ile yapılan sınıflandırmadır [57]. Bu sınıflandırmada, klinoptilolit ve höylandit zeolitleri özdeştir ve kafes kodu her iki zeolit için de “HEU” olarak belirlenmiştir. Bu ismin verilme sebebi ise höylanditin klinoptilolitten daha önce isimlendirilmiş olmasından kaynaklanır. Zeolitlerin bu şekilde sınıflandırılması ile oluşturulan bazı ana zeolit grupları Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Doğal zeolitlerin 7 ana grubunun sınıflandırılması [57]

Grup Adı	Zeolit Türü	Kanal Boyutu (nm)	Hacim (ml H ₂ O / ml zeolit)	Değişebilir Katyonlar	Kristal Sistem
ANA	Amonyolösit, Analsim, Lösit, Polusit	0,16 x 0,42	-	Na, K, Ca, Rb, Cs	Kübik
CHA	Şabazit, Willhendersonit	0,38 x 0,38	0,47	Na, Ca, K	Rombohedral, Trigonal
ERI	Eriyonit	0,36 x 0,52	0,35	K, Na, Ca, Mg	Hekzagonal
GIS	Amisit, Garonit, Gismondin, Gobinsit	0,3 x 0,47	-	Ca, Na	Monoklinik
HEU	Klinoptilolit, Höylandit	0,44 x 0,72	0,34	Na, K, Ca, Sr, Ba	Monoklinik
LAU	Lamonit	0,40 x 0,53	-	K, Na, Ca	Monoklinik
NAT	Gonardit, Mezelit; Natrolit, Paranatrolit	0,25 x 0,41	0,23	Na, K, Ca	Ortorombik

Zeolit gruplarının kategorilendirilmesi Uluslararası Zeolit Birliği (IZA) tarafından düzenlenmektedir. Sınıflandırma için kullanılan diğer yöntem ise, ikincil yapı birimleri (SBU) ile oluşturulan sınıflandırmadır. Bilindiği gibi zeolitler için birinci yapı birimi tetrahedraldir.

Sözü edilen ikincil yapı birimleri ise dörtyüzlünün geometrik olarak düzenlenmiş halleridir ve genelde silikat minerallerinde dörtyüzlüler, halkalar, zincirler, levhalar ya da kafesler şeklinde dizilirler [58]. Breck tarafından ikincil yapı birimleri geometrisine dayanan zeolit grubu Tablo 4.2’de verilmiştir.

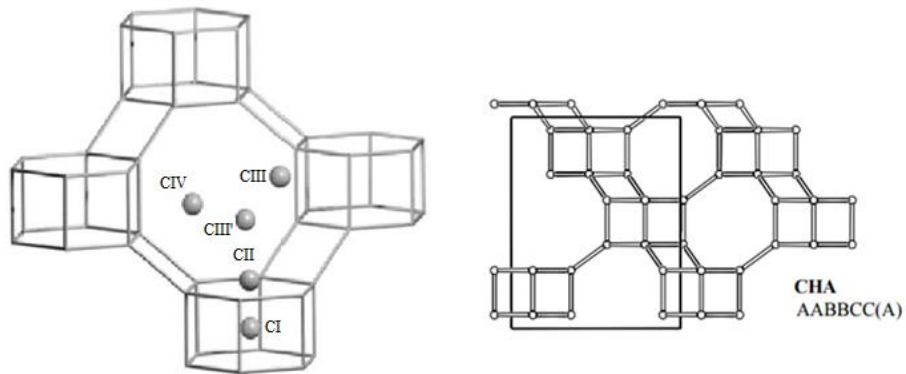
Tablo 4.2. İkincil yapı birimleri geometrise zeolitlerin sınıflandırılması [58]

Grup Numarası	Zeolit Türü
S4R – single 4-ring	Analsim, Lamontit
S6R – single 6-ring	Erionit
D4R – single 4-ring	A, N-A, ZK-4
D6R – single 6-ring	Şabazit
Kompleks T ₅ O ₁₀	Natrolit, Mezolit
Kompleks T ₈ O ₁₆	Höylendit, Klinoptilolit

4.2.1. Şabazit

Şabazitin mineral olarak ilk kez Born (1772) tarafından tanımlandığı ve ‘‘küp kristali İzlanda Zeoliti’’ olarak adlandırıldığı ifade edilmektedir [59]. Şabazit (CHA) doğal olarak meydana gelen bir zeolittir ve ideal bileşimi $(Ca_{0.5}, Na, K)_4[Al_4Si_8O_{24}] \cdot 12H_2O$ şeklindedir [60,61]. Şabazit bir alüminosilikattır, doğal ve sentetik formda bulunur. Şabazitin temel özellikleri Tablo 4.3’te verilmiştir.

Yapısal olarak şabazit, kübik sıkı paketlenmiş dört halkalı dizi boyunca birbirine bağlı istiflenmiş çift altı üyeli halka prizmalarından oluşmaktadır [58,62]. Yapısındaki Si/Al oranı 1,6 ile 3 arasında yer alır. Gottardi ve Galli’nin yapmış olduğu sınıflandırmaya göre 6 halkalı zeolit grubuna dâhildir [45].

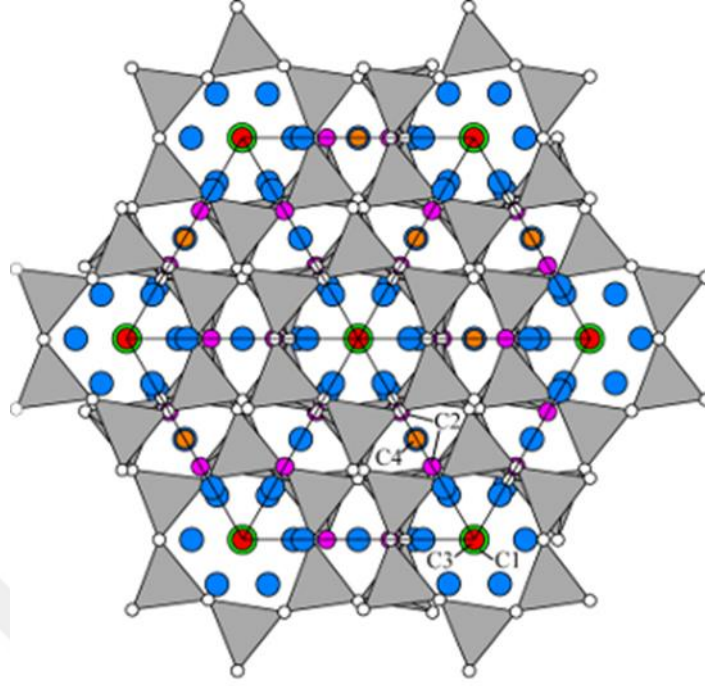


Şekil 4.3. Şabazit mineralinin kafes yapısı [63, 64]

Tablo 4.3. Şabazitin bazı özellikleri [58]

Gösterimi	CHA
Kimyasal Formülü	$(Ca_{0.5}, Na, K)_4[Al_4Si_8O_{24}] \cdot 12H_2O$
Kristal Yapı	Rombohedral
Uzay Grubu	$R\bar{3}m$
Birim Hücre Sabitleri	$a = 9,42 \text{ Å}$ $\beta = 94^\circ 28'$ $a = 13,78 \text{ Å}$ $b = 13,68 \text{ Å}$ $c = 14,77 \text{ Å}$
Birim Hücre Hacmi	822 Å^3
Kanal Sistemi	3 boyutlu
Kinetik Yarıçap	$4,3 \text{ Å}$
Renk	Beyaz, Sarı, Pembe, Kırmızı, Renksiz
Sertlik	4-5
Yoğunluğu	$2,05\text{-}2,10 \text{ g/cm}^3$
Si/Al oranı	1,6 – 3
Türleri	Ca-Şabazit, K-Şabazit, Na-Şabazit, Sr-Şabazit, Mg-Şabazit

Rombohedral kristal sistemine sahip olan şabazitin iki boyutlu periyodik yapı birimi (PBU), birbirine bağlı olmayan düzlemsel 6 halkadan oluşmakta ve hegzagonal dizilim göstermektedir. Bununla birlikte A konumu, ab katmanındaki (0,0) düzleminde merkezlenmiş şekildedir. CHA olarak tanımlanan kafes yapısı, ortak 8'li halkalar boyunca boşlukların bağlanmasıyla üç boyutlu bir kanal sistemi oluşturur [63]. Şabazitin kanal yapısı incelendiğinde, yapıdaki boşluklarda su molekülleri ve Na^+ , K^+ , Cs^{+1} , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} gibi değişebilir katyonların yer aldığı görülmektedir. Söz konusu boşluklar, ortak 8'li halkalar boyunca bağlanmakta, üç boyutlu bir kanal sistemi oluşturmaktadır. 8 halkalı kanal genişliği $3,7 \times 4,2 \text{ Å}$ iken 6 halkalı kanal genişliği $2,6 \text{ Å}$ 'dur [65]. Alberti ve ark. [66] tarafından 4 kanal katyon konumu belirlenmiştir (Şekil 4.3). C1 çift 6 halkanın (D6R) merkezinde yer alır. Na^+ ve K^+ modifiye formlarında C1 işgal edilmezken, doğal, Ca^{+2} ve Sr^{+2} formları kısmi olarak C1 konumunda yer alır (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. Şabazitin periyodik yapı birimi [61]

C2 temel katyon konumudur ve ikili 6-üyeli halkaların üzerinde yer almaktadır. Ayrıca ilave su yapıları ve halkadaki üç çerçeve oksijenle bağlanabilmektedir.

C3 konumu daima düşük doluluk oranıyla, şabazit kafesinin merkezinde yer almaktadır. C4 neredeyse, 8-üyeli halka merkezinde yer alır ve geniş kafes arasında pencerelerden oluşur. H₂O molekülleri başlıca, C2 konumunda koordinasyonda bulunur ve düzensiz şekilde düşük ve orta doluluk oranlarında çeşitli konumlarda yer alırlar.

Breck'e göre [58], şabazit yapısında, alkali ve toprak alkali katyonlar çerçeve yapısı içerisinde bulunan 3 tip kavite pozisyonunda yer alabilirler. I. Konum, hekzagonal prizmanın merkezindeki 6-halka ile bağlantılıdır. II. Konum prizmanın 6-üyeli halkalı penceresindeki, elips şeklindeki kovuk merkezinin yakınında bulunmaktadır. III. Konum, 8-üyeli halkanın merkezindeki konumdur. IV. Konum, hekzagonal prizmanın 4-üyeli halkasının köşesine yakın olan, 8-halkalı pencere yakınındadır.

Na⁺ iyonları, 8-halkalı pencere kanalındaki CIII' konumunda ve CIII konumunda yer almaktadır [52, 58]. Ca⁺² katyonları tercihen hekzagonal prizmanın merkezindeki CI konumuna ve 6-üyeli halkaların üzerinde yer alan CII konumlarına

yerleşmiştir [67,68]. Ag^+ genellikle eliptik boşluğun merkezine yakın bir konumda yer alır. [52]. Alberti ve ark. [66] K^+ katyonlarının, CII, CIII, CIII' ve CIV konumlarında olabileceklerini belirtmişlerdir [64,66,67]. Mg^{+2} uygun bir şekilde CI, CII ve CIII konumunda bulunabilirler [69,70].

Şabazit, iyon değiştirme, absorpsiyon, adsorpsiyon, yüzey seçiciliği, katalitik karakteristikler gibi alanlarda önemli bir kullanım alanına sahiptir. İyon değiştirmede, değiştirilebilir katyonlar; soğurma kapasitesinde, gözenek açıklığı ve boşluk hacmi; katalitik özelliklerde ise, kanal sistemi boyutları ile gözenek açıklığı baskın olan yapı özellikleridir [59]. Bu doğrultuda, şabazitin diğer doğal zeolitlere göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması, mevcut yapı özelliklerinin son derece uygun olmasından kaynaklanmaktadır.

Doğada beyaz, pembe, kırmızı, sarı, turuncu gibi renklerine rastlanan şabazit, genel olarak derinlik kayalarının (granit, ranodiyorit) boşluklarında, volkanik (andezit, toleyitik) ve metamorfik kayalarda (gnays, metabazit) çeşitli safsızlıklarda bir arada bulunurlar. Bu zeolitlerin başlıcaları kuvars, florit, kalsit, pirit ve apofit şeklinde sıralanabilir [58,71].

Şabazit türleri incelendiğinde temel olarak Ca, Na ve K olmak üzere üç türünün bulunduğu görülmektedir. Ayrıca Sr ve Mg şabazit türlerinin de varlığı bilinmektedir.

Türkiye’de önemli zeolit oluşumları klinoptilolit, şabazit, mordenit, eriyonit ve analsim minerallerinden oluşur [56]. Ülkemizde şabazit oluşumlarına mineralojik bileşen olarak Orta ve Batı Anadolu’da yüzeyleyen volkano-sedimanter istifler içerisinde, zeolitleşmenin etkili olduğu zeolitik tüflerde rastlanmaktadır. Türkiye’deki en önemli şabazit oluşumu, Ankara güneyide, Akviraçarsak Köyü (Bala-Ankara) yakın civarında yüzeyleyen Alt-Orta Miyosen yaşlı Aktepe volkano-sedimanter gölsek çökelleri içerisinde belirlenmiştir [72]. Bala-Ankara şabazit sahası içerisinde şabazitin egemen olduğu, eriyonit ve klinoptilolit minerallerinin minör miktarlarda şabazite eşlik ettiği belirlenmiştir.

Sahada varlığı ortaya konan zeolit oluşumları şabazit içerikleri sebebiyle büyük bir ekonomik önem teşkil etmektedir. Yapılan değerlendirmeler sonucunda sahada 100 bin ton civarında şabazit olabileceği belirtilmektedir [73,74].

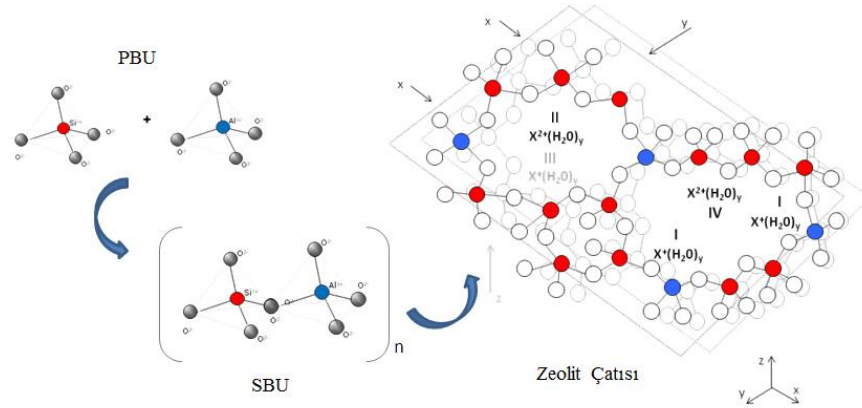
4.2.2. Klinoptilolit

Klinoptilolit ismi 1932 yılında Schaller tarafından önerilmiştir. Klinoptilolit latince anlamı hafif eğik taşıdır. Çünkü monoklinik yapıda eğik düzlemler halinde kristallenmektedir.

Klinoptilolit kimyasal formülü $(Na_{0.5}K_{2.5})(Ca_{1.0}Mg_{0.5})(Al_6Si_{30})O_{72}.24H_2O$ şeklinde verilmektedir. Açılımı Hidrate Sodyum Potasyum Alümino Silikat, kısaca Potasyum-kalsiyum-sodyum Alümino silika'dır. Klinoptilolit, Tektosilikatlar grubunun bir üyesidir ve Kristal yapıları, uzay grubu $C2/m$ kristal sistemi Monoklinik'tir. Si/Al oranı 4,25 – 5,25 arasındadır, klinoptilolit hücresi birim parametreleri $a=17,62 \text{ Å}$, $b=17,91 \text{ Å}$, $c=7,39 \text{ Å}$, $\beta = 116^\circ 18'$ şeklindedir [45, 53].

Höylandit ve klinoptilolit farklı çevreler tarafından tanımlanan oldukça ticari öneme sahip zeolit türleridir. Her iki zeolit 4-4-1 birimlerinin tabaka benzeri bir biçimde sıralandığı (HEU) benzer çatı yapısına sahiptir. Bu tabakalar 8- ve 10- üyeli oksijen pencereleri oluşturacak bir biçimde birleşmiştir.

Klinoptilolit yapısı sadece 10-üyeli halkalar ile tanımlanan gözeneklere sahiptir [75,76]. Klinoptilolit temel yapı birimleri Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.5. Klinoptilolit yapısı ve temel birimleri [77]

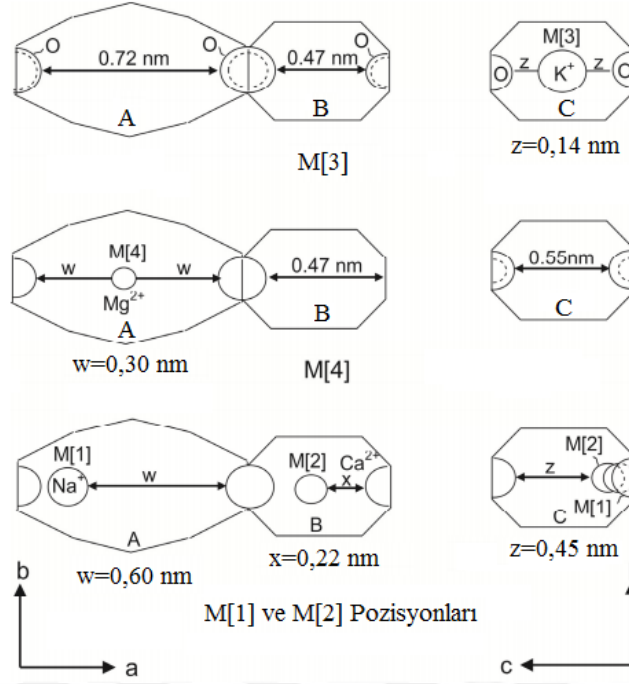
Klinoptilolit höylanditle aynı kristal yapıya sahip olmasına rağmen termal olarak daha karardır. Klinoptilolit yapısal bazı özellikleri Tablo 4.4'de verilmiştir.

Tablo 4.4. *Klinoptilolit yapısal özellikleri* [58]

Gösterimi	CLI
Kimyasal Formülü	$(\text{Na}_2, \text{K}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Kristal Yapı	Monoklinik
Uzay Grubu	I 2/m – C 2/m
Birim Hücre Sabitleri	$a = 7,41 \text{ \AA}$ $b = 17,89 \text{ \AA}$ $c = 15,85 \text{ \AA}$ $\beta = 91^\circ 29'$
Birim Hücre Hacmi	$2100 \text{ \AA}^3$
Kinetik Yarıçap	$3,5 \text{ \AA}$
Renk	Renksiz, Beyaz, Sarı,
Sertlik	3,5 – 4
Yoğunluğu	$2,16 \text{ g/cm}^3$
Si/Al oranı	4,25 - 5,25
Türleri	K-Klinoptilolit, Na-Klinoptilolit, Ca-Klinoptilolit

Höylandit grubunun bir üyesi olan klinoptilolit oldukça yüksek ticari ve ekonomik öneme sahip doğal zeolit türlerinden birisidir. Doğal klinoptilolit yüksek absorpsiyon kapasitesi, katyon değişimi, kataliz ve dehidrasyon kapasiteleri ile en çok tercih edilen tiptir. Ayrıca şehir suları ve nükleer atık uygulamalarında, kağıt dolgusu ve hayvan yemi katkısı olarak kullanılmaktadır [76]. Klinoptilolit yapısı üç-kanal tipinin iki boyutlu düzeninden meydana gelir. C kanalı (8 üyeli halka) ile dik kesişen iki paralel kanal A kanalı (10 üyeli halka) ve B kanallarına 8 (üyeli halka) sahiptir. Yaklaşık kanal boyutları A kanalı için, $4,4 \times 7,2 \text{ \AA}$, B kanalı için $4,7 \times 4,1 \text{ \AA}$ ve C kanalı için $4,0 \times 5,5 \text{ \AA}$. Bu kanallar su ve Na, K, Ca, Mg ve Ba gibi değişebilir katyonlar ile doludur. Bu değişebilir katyonlar farklı sayıda su ve oksijen atomu ile koordine olmuş klinoptilolit belirli bölgelerine yerleşmişlerdir [78].

Klinoptilolit dört katyon bölgesine sahip olduğu bulunmuştur, ikisi (M1 ve M2) büyük kanallarda, biri (M3) 8-üyeli halkanın içinde ve (M4) S8R'nin merkezine yakın bir yerdedir [79,80]. Klinoptilolit değişebilir katyonlarından olan Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarından K^+ (M3) konumunu, Mg^{+2} (M4) konumunu Na^+ iyonu (M1) konumunu ve Ca^{+2} iyonu ise (M2) konumunu işgal ettiği ortaya konmuştur (Şekil 4.6.) [79].



Şekil 4.6. Klinoptilolit katyon bölgeleri [79]

Ülkemizde tespit edilen klinoptilolit yataklarından en önemlileri Manisa-Gördes ve Balıkesir-Bigadiç Yörelidir. Manisa-Gördes Yöresi'nden MTA tarafından yapılan detaylı rezerv çalışmaları yapıldıktan sonra 18 milyon ton görünür ve 20 milyon ton zeolitik tüf rezervi tespit edilmiştir. Balıkesir-Bigadiç Yöresi'nde ise yaklaşık olarak 500 milyon ton rezerve sahip olduğu tahmin edilmektedir [80].

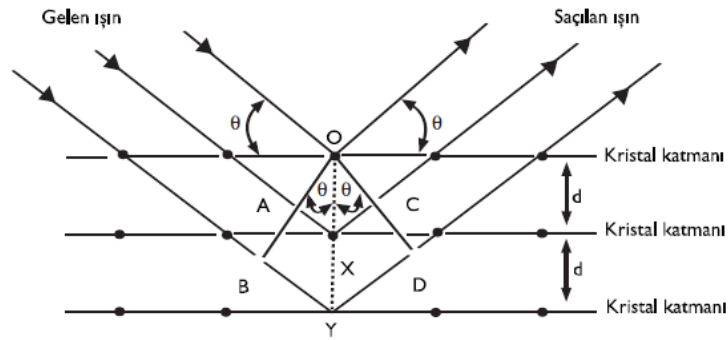
Son yıllarda dünya genelinde önemli bir endüstriyel hammadde olarak kullanılan doğal zeolitlerin ülkemizde bol miktarda bulunması ekonomik anlamda önemli bir yere sahiptir. Ülkemizde tespit edilen zeolit madenlerinin rezervlerinin, kullanım alanlarının ve teknolojik özelliklerinin araştırılması gereklidir. Böylece doğal zeolit potansiyelinin belirlenerek ülke ekonomisine katkı sağlamasının yanı sıra, ülkemizde su ve atıksu arıtımı alanında ve çevre ve hava kirliliğini, insan sağlığına zararlarını önlemek amacıyla kullanılması ile birlikte büyük yararlar sağlayacaktır. Böylelikle ülkemizde bol miktarda var olan doğal kaynakların faydalı olarak kullanımı sağlanmış olacak hem de çevre kirliliğinin azaltılmasında önemli bir adım atılmış olacaktır.

5. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

5.1. X-ışını Kırınım (XRD) Yöntemi

1895 yılında Wilhelm Conrad Röntgen tarafından X-ışınlarının bulunmasından ve daha sonra 1912 yılında Max von Laue tarafından X-ışınlarının ilk kez kristal malzemelere uygulanmasından bu yana X-ışını Kırınım Tekniği, kristal yapı analizi çalışmaları için temel bir yöntem olmuştur [81]. Atomların konumları, boyutları ve kristal yapı içerisindeki bağlanmaları hakkındaki bilinen her şey büyük ölçüde X-ışını kırınım çalışmalarından elde edilmiştir [81,82].

Elektromanyetik bir ışın bir madde içinden geçtiği zaman maddenin elektronları ile etkileşime girerek saçılmaya uğrar, X-ışınlarında bir kristal yüzeyine gönderildiğinde saçılarak kırınımına uğrar. θ açısıyla kristal üzerine gönderilen X-ışınlarının bir kısmı kristal yüzeyindeki atomların elektronları ile etkileşime girerek saçılır, saçılmayan kısım ise kristal içine girerek ikinci tabaka elektronları ile etkileşime girer ve tekrar saçılmaya uğrar ve yine saçılmayan kısım bir alt katmana inerek oradaki atomların elektronları ile etkileşmektedir. Bu olay Şekil 5.1’de gösterilmiştir ve X-ışınları kırınımı olarak bilinmektedir. X-ışını kırınımı için iki şartın sağlanması gereklidir; atom tabakaları arasındaki mesafe yaklaşık olarak ışın dalga boyu ile aynı olmalı ve saçılmaya yapan merkezler düzgün tekrarlanır katmanlardan oluşmalıdır [81,83].



Şekil 5.1. X-ışınlarının kristal yapıda kırınımı

1912 yılında W.L. Bragg X-ışınları kırınımını inceleyerek, θ açısıyla kristal yüzeyine gelen ışının A, X ve Y noktalarından saçılmaya uğratıldığını ve n tam sayı olmak koşuluyla

$$AX + XY = n\lambda \text{ ve } AX = XC = d\sin\theta \quad (5.1)$$

eşitliklerinin, yazılabileceğini gösterdi. Burada d kristal katmanları arasındaki uzaklığı göstermektedir. Kristal yüzeyine θ açısı ile gelen ışın demetinin yapıcı girişim yapma şartı $n\lambda = 2d\sin\theta$ denklemi ile verilir ve bu eşitlik **Bragg denklemi** olarak bilinmektedir. 1912 yılında Von Laue X-ışınları kırınımı keşfettikten sonra günümüze kadar birçok alanda yaygın olarak kullanılmıştır. X-ışınları toz kırınım yöntemi katı bir örnekteki bileşenlerin nitel ve nicel analizlerinde kullanılan önemli bir tekniktir. X-ışınları toz kırınımı yönteminin esası, her kristalin madde içinde kırınım modelinin sadece kendine özgü olması temeline dayanmaktadır [81,84].

5.2. X-ışını Floresans (XRF) Yöntemi

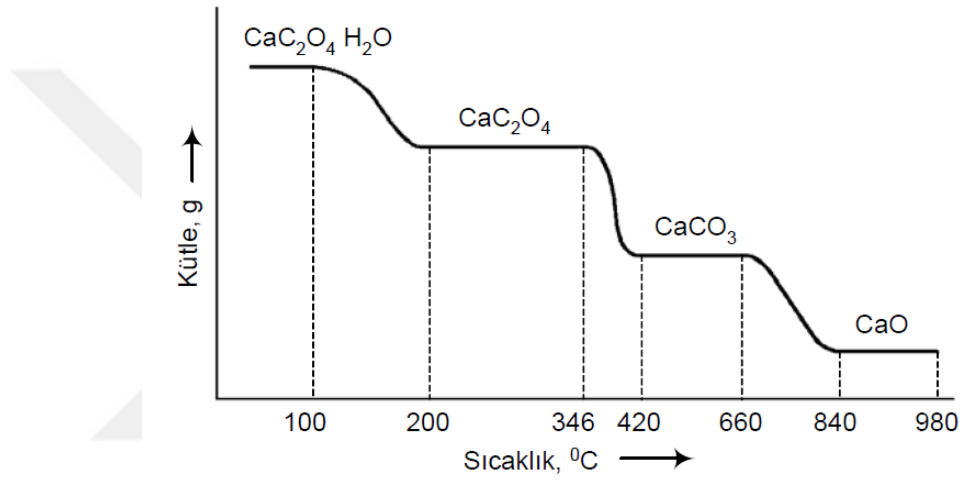
Bu yöntemde, X-ışınları tüpünden veya bir radyoaktif kaynaktan elde edilen ışın demetleri ile numune ışınlanır ve numune tarafından absorplanan bu ışınlar, iç tabaka K ve L katmanlarından elektron koparacak kadar kuvvetlidir. Bu olay sonunda oluşan iyonlar kararsızdır ve daha kararlı hale gelmek için M ve N gibi üst tabaka elektronlarından, elektron uzaklaştırılan alt tabaka katmanlarına elektron aktarımı olur, bu arada X-ışını olarak fazla enerji yayınlanır. Bu ışına ikincil X-ışını denir ve X-ışını kaynağından elde edilen temel X-ışığından farklıdır. Dış tabaka orbitallerinden iç tabaka orbitallerine elektron aktarımı sırasında yayınlanan ışıma floresans ışıması denir. X-ışınları floresansının enerjisi elektron transferi olan orbitaller arasındaki enerji farkına bağlıdır. İkincil X-ışınlarının enerjisi elementlerin karakteristik özelliğidir. Buna X-ışınları floresans veya emisyon yöntemi denir. Numuneden yayılan ışın absorplama sonucu oluşan iç kabuk boşluğunun dış kabuk elektronları tarafından doldurulması sırasında yayılan X-ışınlarıdır. Numuneye gönderilen ışınların dalga boyu örnekten yayılan ışının dalga boyundan daha düşüktür. Floresans ışımasının şiddeti, numune derişimi ile orantılıdır [81,83].

5.3. Termal Analiz Yöntemleri

Termal analiz yöntemleri, bir maddenin belli bir sıcaklık programı altında özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin incelenmesiyle, maddenin ya da tepkime ürünlerinin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü yöntemlerdir. Bu yöntemlerden bazıları; Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Termogravimetrik Analiz (DTG) yöntemleridir [85].

5.3.1. TGA yöntemi

Termogravimetrik analiz (TGA), sıcaklık artışına karşılık gelen numunenin sahip olduğu kütledeki değişimi belirler. Bu sıcaklık-kütle eğrilerine “termogram” denir. Kütle değişiminin olduğu herhangi bir olay termogravimetrik analiz ile incelenebilir. Genellikle kütle değişimlerinin sebebi, su gibi uçucu bileşenlerin uzaklaşması ya da maddenin ayrışmasıdır. Erime gibi kütle değişimine neden olmayan faz değişimleri termogravimetrik analizle incelenemez [85]. Şekil 5.2’de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bileşiğine ait basit bir termogram görülmektedir.

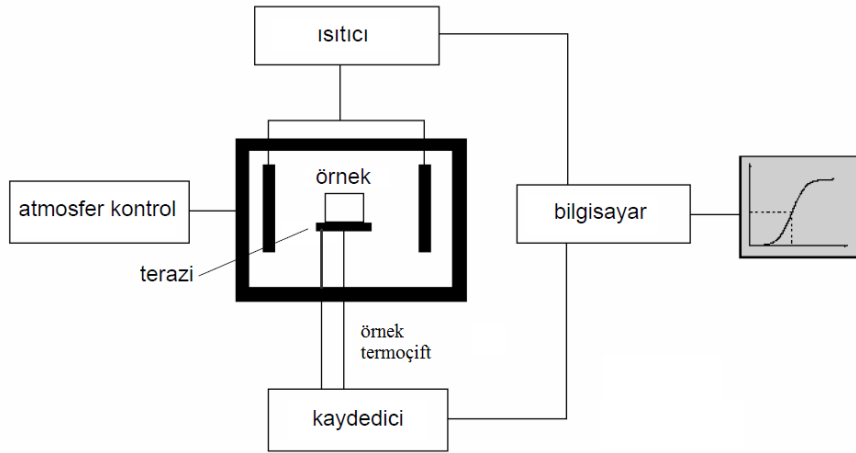


Şekil 5.2. $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bileşiğine ait termogravimetrik eğri [81]

Buradan analitik açıdan bazı önemli sonuçlar çıkarılabilir. Bu sonuçlardan ilki, termogramdaki kütle değişimlerinin büyüklüğü, ikincisi ise bu değişimlerin gerçekleştiği sıcaklıklardır.

Kütle değişimlerinin meydana geldiği sıcaklıklar deneysel koşullardan etkilendiğinden dolayı, nitel analiz çalışmalarında kütle değişimlerinin kullanılması daha fazla tercih edilir.

Termogravimetri ile nitel bileşimi bilinen numunelerin kesin nicel analizleri yapılabildiği gibi yapıları bilinmeyen bileşiklerin bileşimleri de öngörülebilir. Şekil 5.3’de görülen bir termogravimetri cihazı temel olarak hassas bir analitik terazi, ısıtma bölgesi, sıcaklık ölçüm ve kontrol birimi, kütle ve sıcaklık değişimlerini otomatik olarak kaydeden bir sistem ve numunenin içinde bulunduğu atmosferi kontrol eden bir düzenden oluşur.



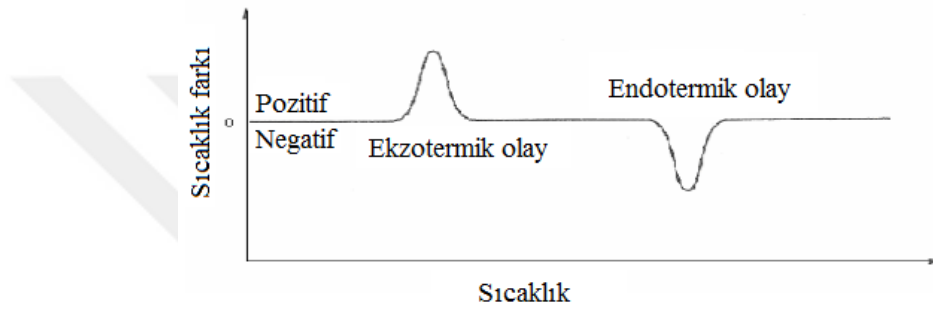
Şekil 5.3. Termogravimetrik düzenek [65]

Termogravimetrik analiz ölçümünde örnek ısıtılırken kütlesi ağırlığı çok duyarlı bir mikro terazi ile devamlı olarak ölçülür. Örnek bir kap içerisinde terazinin bir kefesine yerleştirilmiştir. Genel olarak 5-40 mg'lık örnek kütleleri ile çalışılır. Kuartz bir maddeden yapılmış olan terazi kolu, bir elektromıknatısın kutupları arasına yerleştirilmiş bir metalik kola tutturulmuştur. Terazi denge konumundan uzaklaştığında ışık kaynağından foto tüpe ulaşan ışık miktarında bir değişim meydana gelir ve sonuçta elektromıknatıstan geçen akım ile terazi kolu başlangıçtaki konumuna geri döner. Örnek kütlesi ile orantılı olan bu akım elektrik sinyaline dönüştürülerek büyütülür ve kaydedilir.

Terazinin kefesine yerleştirilmiş olan örnek kabı bir elektrik fırınının içerisine yerleştirilmiştir. Fırınlara, örnek maddesinin düzgün bir şekilde ısıtılmasını sağlayacak şekilde tasarlanır ve terazinin diğer kısımlarının sıcaklıktan etkilenmesini engellemek için fırının etrafı soğutulur. Fırınlarda sıcaklık genel olarak 1200 °C'ye kadar arttırılabilir ve genelde 5-25 °C/dk'lık ısıtma hızları kullanılır. Fırın sıcaklığı örnek maddesine mümkün olduğu kadar yakın yerleştirilmiş bir termocift yardımı ile ölçülür. Örnek ile termocift arasındaki sıcaklık farkı; sıcaklık artış hızına, fırındaki gaz atmosferinin termal iletkenliğine ve gaz akış hızına bağlıdır. Termal analiz cihazları fırından devamlı gaz akışını sağlayacak teknik donanıma sahiptir. İnert bir atmosfer istendiğinde azot ya da argon, yükseltgen bir atmosfer istendiğinde ise hava ya da oksijen gazları kullanılır.

5.3.2. DTA yöntemi

Diferansiyel termal analiz (DTA), örnek ile termal olarak inert olan bir karşılaştırma maddesi arasındaki sıcaklık farkı, her iki maddeye de aynı sıcaklık programı uygulanarak ölçülür. Termal eğri, sıcaklık farkının iki maddeden birinin sıcaklığının fonksiyonu olarak çizilmesi yardımı ile elde edilir. Örnek ile karşılaştırma maddesi arasında bir sıcaklık farkı, örnekte bir kimyasal tepkime, faz değişimi ya da yapısal değişim gibi bir olay gerçekleştiği zaman gözlenecektir. Şekil 5.4’de ekzotermik ve endotermik pikleri gösteren termal analiz eğrisi gösterilmektedir [84].



Şekil 5.4. Ekzotermik ve Endotermik pikleri gösteren DTA eğrisi [84]

DTA, sadece kütle değişimini içeren tepkimelerle sınırlı değildir, ısının absorplandığı ya da verildiği her koşula uygulanabilir. Endotermik olaylara örnek verecek olursak; erime, buharlaşma, süblimleşme, absorpsiyon ve desorpsiyon verilebilir.

Adsorpsiyon olayı genellikle ekzotermik bir değişimdir, buna karşılık kristal faz değişimleri ekzotermik ya da endotermik olabilir. Kimyasal tepkimeler hem endotermik hem de ekzotermik pikler oluşturur. DTA eğrileri hem nicel hem de nitel analize uygundur.

Piklerin gözlemlendiği sıcaklık ve şekli örnek maddesinin bileşiminin belirlerken kullanılabilir. Pik alanı ise tepkime ısı ve madde miktarı ile doğru orantılıdır.

5.4. İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)

İnfrared spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarını absorplaması üzerine kurulmuş bir spektroskopi dalıdır. Homonükleer (N_2 , O_2 , Cl_2 gibi) moleküller hariç bütün moleküller infrared ışınlarını absorplarlar ve infrared spektrumu verirler. Homonükleer ve CCl_4 gibi simetrik moleküller infrared ışınını absorplayamazlar çünkü bunlarda dipol moment değişimi olmamaktadır. İnfrared ışınlarını absorplayan

maddelere “İnfrared aktif maddeler” denir. İnfrared ışınlarının dalga boyları 1000 – 30000 nm arasında olmasına rağmen infrared spektroskopisinde, genellikle dalga boyları 2500 – 25000 nm olan ışınlardan yararlanılır [84].

İnfrared titreşiminde bir ışınının soğurabilmesi için molekülün titreşim hareketi sırasında değişen bir elektrik dipol momentine sahip olması gerekir. İnfrared bölgesi dalga, frekansa veya dalga sayısına göre yakın, orta ve uzak infrared bölge olmak üzere üç kısma ayrılır. Bu kısımlar Tablo 5.1’de verilmiştir [85].

Tablo 5.1. *İnfrared spektral bölge*

Bölge	Dalga boyu (μm)	Dalga sayısı (cm^{-1})	Frekans (Hz)
Yakın IR	0,78-2,5	12800-4000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
Orta IR	2,5-50	4000-400	$1,2 \times 10^{14}$ - 6×10^{14}
Uzak IR	50-1000	400-10	6×10^{14} - 3×10^{14}

Yakın İnfrared Bölge: Molekül titreşim frekanslarının üstton ve harmoniklerinin gözlenebildiği bu infrared bölgesi, 12800 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında bulunan bölge olarak tanımlanmaktadır.

Orta İnfrared Bölge: 4000 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} dalga sayısı aralığındadır. Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimleri bu bölgede gözlenmektedir. Bu bölge grup frekansı bölgesi ve parmak izi bölgesi olmak üzere ikiye ayrılmıştır.

5.4.1. Molekül titreşim türleri

Molekülün temel titreşim hareketlerinin belirlenmesi çok basit olabileceği gibi çok karmaşık da olabilir. Molekül, temel titreşim hareketlerinden sadece birini yapabildiği gibi bir temel titreşim hareketini yaparken başka bir temel titreşim hareketi de oluşturabilir. Bir molekülün herhangi bir frekanstaki titreşim hareketinin belirlenmesine o titreşimin hareketinin işaretlenmesi adı verilir [86]. Titreşim hareketleri aşağıda incelenmektedir. Tüm titreşim hareketleri Şekil 5.5-Şekil 5.12’de verilmiştir.

Gerilme titreşimi

Kimyasal bir bağın eksen doğrultusunda uzaması veya kısılması hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağlar doğrultusundadır. Bütün bağlarının periyodik olarak uzaması ve kısılması şeklinde oluyor ise simetrik gerilme titreşimidir. Asimetrik

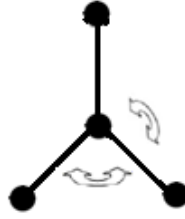
gerilme titreşimi ise bağlardan biri uzarken diğerlerinin kısalması şeklinde olur. Asimetrik gerilme titreşiminin enerjisi genel olarak simetrik gerilme titreşim enerjisinden büyüktür. Bağ gerilme titreşimleri v_s , v_{as} ile gösterilir.



Şekil 5.5. Simetrik ve asimetrik gerilme titreşim hareketi

Açı bükülme titreşimleri

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişme hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Atomların hareketi ile bir düzlemin (bir simetri düzlemi) yok edilmesi hareketi olarak tanımlanır ve δ ile gösterilir. Açı bükülme titreşimi kendi içerisinde dört alt başlığa ayrılır.



Şekil 5.6. Açı bükülme titreşim hareketi

Makaslama: İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve zıt yöndedir ve δ_s ile gösterilir.



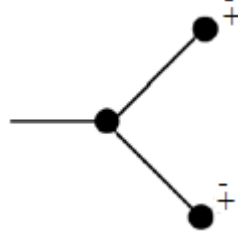
Şekil 5.7. Makaslama titreşim hareketi

Sallanma: Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atomlar arasındaki açının değişmesidir. δ_v ile gösterilir.



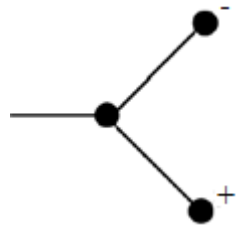
Şekil 5.8. Sallanma titreşim hareketi

Dalgalanma: Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekölün tüm atomları denge konumundan düzlemsel olarak bulunurken, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. Bu titreşim hareketi δ_w ile gösterilir.



Şekil 5.9. Dalgalanma titreşim hareketi

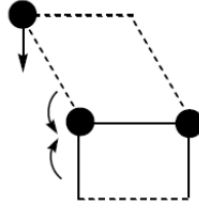
Kıvrırma: Lineer ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Burada bağın deformasyonu söz konusu değildir. Bu titreşim hareketi δ_t ile gösterilir.



Şekil 5.10. Kıvrırma titreşim hareketi

Burulma

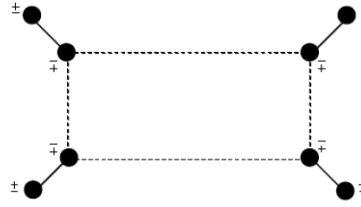
İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açıyı deforme ederek periyodik olarak değişim hareketidir. Bu titreşim hareketi δ_r ile gösterilir.



Şekil 5.11. Burulma titreşim hareketi

Düzlem dışı açı bükülmesi

Atomların hareketi ile bir düzlemin (genellikle bir simetri düzlemi) yok edilmesi hareketidir. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür. Bu titreşim hareketi δ_y ile gösterilir.



Şekil 5.12. Düzlem dışı açı bükülme titreşimi

5.4.2 Grup frekansları

Grup frekansı yöntemi çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının yorumlanmasında sıkça kullanılan yöntemlerden birisidir. Molekülün temel titreşim genlikleri, molekülün bütün atomlarının aynı faz ve frekansta hareket etmesi, titreşim frekanslarının kütle ile ters orantılı olmalarından dolayı birbirinden farklıdır.

Molekül içindeki bir grup, moleküldeki diğer atomlara oranla daha hafif (OH, NH, NH₂, CN₂ gibi) veya daha ağır atomlar içeriyorsa (CCl, CBr, Cl gibi), bu tip grupların molekülün geri kalan kısmından bağımsız olarak hareket ettiği kabul edilir. Bunun nedeni bu grupların harmonik titreşim genliklerinin (ya da hızlarının) molekülün diğer atomlarına oranla daha büyük veya daha küçük olmasıdır. Yani bir moleküldeki bir grup titreşirken bunun titreşim potansiyeline katkısı ile molekülün geri kalan kısmında olan titreşimlerin potansiyeline olan katkısı oldukça farklıdır. Bundan dolayı; molekülde, titreşen grup molekülün geri kalan kısmından bağımsız titreşiyormuş gibi düşünülebilir.

$$\text{Harmonik titreşicinin frekansı, } \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (5.2)$$

denklemleri ile verilir. Burada k: bağın kuvvet sahibi, μ : indirgenmiş küttedir. Kuvvet sabitinin büyük olması atomların denge pozisyonunda hareketin zorlaşmasına sebep olacağından ikili ve üçlü bağların (C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N gibi) gerilme frekansları aynı atomlar arasındaki tekli bağların gerilme frekansından daha yüksektir. Grup frekanslarının bazıları Tablo 5.2’de verilmiştir.

Birçok inorganik ve organik grupların frekansları belirli olup bunlar yapı analizinde kullanılır [87]. 1400-700 cm^{-1} dalga sayısı aralığında çok farklı frekanslarda bantların gözlemlendiği iskelet titreşim bölgesine parmak izi bölgesi de denir.

Tablo 5.2. Grup frekansları [87]

Grup	Gösterim	Titreşim Dalga Sayısı Aralığı (cm^{-1})
-O-H gerilme	$\nu(\text{OH})$	3640-3600
-N-H gerilme	$\nu(\text{NH})$	3500-3380
-C-H gerilme (aromatik)	$\nu(\text{CH})$	3100-3000
-C-H gerilme	$\nu(\text{CH})$	3000-2900
-CH ₃ gerilme	$\nu(\text{CH}_3)$	2962 $\pm$ 10-2872 $\pm$ 5
-CH ₂ gerilme	$\nu(\text{CH}_2)$	2926 $\pm$ 10-2853 $\pm$ 10
S-H gerilme	$\nu(\text{SH})$	2550-2600
-C≡C gerilme	$\nu(\text{CC})$	2260-2100
-C≡N gerilme	$\nu(\text{CN})$	2200-2000
-C=O gerilme	$\nu(\text{CO})$	1800-1600
-NH ₂ bükülme	$\delta(\text{NH}_2)$	1600-1540
-CH ₂ bükülme	$\delta(\text{CH}_2)$	1465-1450
-CH ₃ bükülme	$\delta(\text{CH}_3)$	1450-1375
C-CH ₃ bükülme	$\rho_r(\text{CH}_3)$	1150-850
-S=O gerilme	$\nu(\text{SO})$	1080-1000
-C=S gerilme	$\nu(\text{CS})$	1200-1050
-C-H düzlem dışı açılı bükülme	$\gamma(\text{CH})$	800-650

Bileşiklerin infrared spektrumlarının alınması için bileşiğin gaz, sıvı, katı veya çözelti halinde oluşuna göre çeşitli yöntemler geliştirilmiştir.

Bileşimin fiziksel durumuna göre moleküller arası etkileşimler değişeceğinden dolayı gaz, sıvı, katı veya çözelti halde alınan spektrumlarda frekans kaymaları ve farklı bantlar ortaya çıkar. Bu nedenle spektrumun hangi yöntemle alındığı mutlaka belirtilmelidir.

Katı maddelerin infrared spektrumları süspansiyon haline getirme tekniği (Mull tekniği), alkali halojen disk hazırlama tekniği, çözelti haline getirme tekniği ve ATR (toplam yansıma azaltıcı) tekniğidir [88].

Zeolitlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesinde FT-IR spektroskopisi yaygın biçimde kullanılmaktadır. Spektrumun yorumlanması çeşitli iskelet yapılarıdaki bazı yapısal grupların infrared bantlarının tanımlanması dayanmaktadır [89]. Zeolitlerin infrared spektrumunda, kafes titreşimleri $1300-300\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenmektedir [90]. Bu titreşimler iki sınıfa ayrılır. 1) Temel yapı birimi olan TO_4 dörtyüzlülerinin iç titreşimleri ve 2) dörtyüzlüler arasındaki bağlantılarla ilgili titreşimler. İkinci tip titreşimler, tüm yapıya ve ikincil yapı birimleri içerisinde her bir dörtyüzlünün birleşmesine bağlıdır. Zeolitlerin FT-IR spektrumlarında elde edilen bantlar aşağıdaki gibi karakterize edilmektedir [89,90].

1. Si-O-Si ve Si-O-Al titreşimlerinden kaynaklanan $1200-950\text{ cm}^{-1}$ ve $500-420\text{ cm}^{-1}$ aralıklarındaki bantlar. $1200-950\text{ cm}^{-1}$ arasında bulunan bantlar en kuvvetli titreşim bantını oluşturmaktadır ve iç dörtyüzlülere ait titreşimlerden kaynaklanan bu bant tüm zeolitlerde mevcuttur T-O gerilme modu olarak adlandırılır. $500-420\text{ cm}^{-1}$ aralığında bulunan diğer bir güçlü bant ise T-O bükülme moduna aittir.
2. $3700-3400\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve 1640 cm^{-1} civarında zeolit yapısında bulunan sudan kaynaklanan titreşim bantları gözlenmektedir.
3. $800-500\text{ cm}^{-1}$ aralığında bulunan sanki-kafes titreşimlerinden kaynaklanan bantlar bulunur. Bu titreşimler, Si/Al oranı ve değişebilir katyonların doğasına bağlı değildir [44,89,90,91].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Klinoptilolit ve Şabazit Numunelerinin Modifiye Formlarının Hazırlanması

Bu tez çalışmasında kullanılan; doğal klinoptilolit Gördes (DKLI) Yöresi'nden, doğal şabazit (DSAB) zeoliti ise Ankara-Bala Yöresi'nden elde edilmiştir. Her iki zeolit numunesi öğütülmüş ve 63 μm 'den küçük boyut elde etmek amacıyla elenmiştir. Her bir zeolit formu, 100 ml'lik deiyonize su ile hazırlanan 1,0 M'lık gümüş, potasyum, sodyum, magnezyum, kalsiyum nitrat çözeltileri ve 0,1 ve 1,0 M HCl asit çözeltileri ile 5'er gram zeolit numunesi kullanılarak 90 °C' de 5 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatma (Reflux) yöntemiyle hazırlanmıştır (Şekil 6.1). Bu işlem sonucunda çözeltiler süzülerek numune kaynama sıcaklığındaki deiyonize su ile yıkanmıştır. Son olarak, hazırlanan modifiye formlarının tamamı oda sıcaklığında kurutulduktan sonra etüvde 20 saat boyunca 110 °C sıcaklıkta tutulduktan sonra desikatör içerisinde muhafaza edilmiştir. Elde edilen modifiye zeolitler için AgKLI, KKLI, NaKLI, MgKLI, CaKLI, AgSAB, KSAB, NaSAB, MgSAB, CaSAB, 01HKLI, 1HKLI, 01HSAB ve 1HSAB kısaltmaları kullanılmıştır.



Şekil 6.1. Refluks deney sistemi

6.2. Doğal ve Modifiye Klinoptilolit Numunelerinin Kimyasal Bileşimlerinin Bulunması

Doğal ve modifiye edilen tüm numunelerin kimyasal bileşimleri Rigaku ZSX Primus model X-Işını Floresans spektroskopi (XRF) cihazı ile tayin edilmiştir (Şekil 6.2).



Şekil 6.2. Rigaku ZSX Primus XRF Cihazı

Numunelerin analiz sonuçları eritiş (fusion) yöntemi kullanılarak oluşturulan pelletler yardımıyla elde edilmiştir. Doğal ve modifiye edilen tüm numunelerin kimyasal bileşimleri Tablo 6.1’de verilmiştir. X-Işını Floresans Analiz (XRF) sonucuna göre doğal klinoptilolit numunesinin başlıca SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O ve CaO bileşenlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin Al ve Si oksit oranlarının diğer oksit bileşenlerine göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca az miktarda MgO , Na_2O bileşenlerine sahip olduğu görülmüştür. Yapılan bazı çalışmalarda, klinoptilolit numunelerinde başlıca katyonların Na^+ , K^+ ve Ca^{+2} olduğu belirtilmiştir [51,92].

Demir içeriği, zeolit tüflerinde mevcut olan demir oksit gibi safsızlıklarla ilişkilidir. Modifiye edilen numunelere bakıldığında kullanılan metal tuz formuna uygun olarak yüzde bileşenlerde doğal forma kıyasla beklenen artışların olduğu görülmüştür.

Tablo 6.1. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin kimyasal bileşimi

Bileşen (%)	DKLI	NaKLI	KKLI	MgKLI	CaKLI	AgKLI	01HKLI	1HKLI
SiO ₂	70,823	71,178	70,465	70,641	70,836	68,792	73,501	81,284
Al ₂ O ₃	12,850	12,809	12,740	12,641	12,631	12,416	12,138	8,219
Fe ₂ O ₃	1,249	1,178	1,118	1,285	1,2711	1,230	1,3745	1,175
MgO	0,619	0,383	0,393	2,012	0,506	0,337	0,5601	0,351
CaO	2,241	0,471	0,176	1,433	3,762	0,187	1,466	0,378
Na ₂ O	0,561	3,490	0,185	0,281	-	0,178	-	-
K ₂ O	5,171	3,686	9,855	3,638	3,316	2,542	4,770	2,314
Ag ₂ O	-	-	-	-	-	8,628	-	-
K.K.	6,322	6,430	5,078	8,070	7,595	5,585	6,192	6,150
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5,512	5,557	5,531	5,588	5,608	5,541	6,055	9,899

AgNO₃ çözeltisi ile modifiye edilmiş formun, doğal klinoptilolit numunesinin yüzde bileşenleri ile kıyaslanması sonucunda yapı içerisine gümüş katyonlarının katkılандığı ve doğal formda mevcut olmayan Ag₂O yüzde bileşenin AgKLI numunesinde 8,628 değerine ulaştığı tespit edilmiştir. Asit modifiye formlarda ise konsantrasyon artışı ile doğru orantılı olarak doğal numunedeki Al₂O₃ ve diğer oksit bileşenlerinin azaldığı ve nispi olarak SiO₂ bileşeninin arttığı görülmüştür.

6.3. Doğal ve Modifiye Şabazit Numunelerinin Kimyasal Bileşimlerinin Bulunması

X-Işını floresans analizleri (XRF) sonucunda doğal şabazit numunesinin temel olarak SiO₂, Al₂O₃, MgO ve CaO bileşenlerine sahip olduğu belirlenmiştir (Tablo 6.2). Ayrıca doğal şabazit numunesinde az miktarda Fe₂O₃ ve TiO₂ bileşenlerinin de olduğu görülmüştür.

Tablo 6.2. Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin kimyasal bileşimi

Bileşen(%)	DSAB	NaSAB	KSAB	MgSAB	CaSAB	AgSAB	01HSAB	1HSAB
SiO ₂	61,417	62,771	61,998	62,058	61,578	60,149	64,848	84,215
Al ₂ O ₃	15,298	15,590	15,385	15,425	15,214	14,623	14,948	5,333
Fe ₂ O ₃	0,644	0,792	0,796	0,7983	0,796	0,709	0,751	0,262
MgO	3,133	2,381	2,258	4,456	2,213	2,016	2,633	0,693
CaO	2,668	0,957	0,751	1,566	5,104	0,614	2,0532	0,817
Na ₂ O	1,420	4,693	-	0,773	0,440	0,252	0,544	
K ₂ O	1,402	1,040	9,165	1,435	1,321	0,604	1,369	0,419
TiO ₂	0,090	0,089	0,107	0,076	0,085	0,121	-	0,076
Ag ₂ O	-	-	-	-	-	9,990	-	-
K.K.	13,873	11,688	9,487	13,397	13,221	10,901	12,836	8,174
SiO ₂ / Al ₂ O ₃	4,014	4,026	4,030	4,023	4,047	4,113	4,338	15,791

Metal katyonları ile modifiye edilmiş şabazit numunelerinde ilgili nitrat tuzu konsantrasyonu modifiye işlemi sonucunda artarken, yapıda bulunan diğer katyon yüzdeleri nispi olarak azalmıştır.

AgNO₃ ile yapılan modifiye işlem sonrasında doğal formda mevcut olmayan Ag₂O bileşeninin %9,99 değere ulaştığı ve bunun sonucu olarak numunedeki diğer katyonlarının yerine gümüş katyonlarının yapı içerisine girdiği tespit edilmiştir. Şabazit numunesinde de artan asit molaritesiyle başta Al₂O₃ olmak üzere diğer tüm metal oksit bileşenlerinin yapıdan uzaklaştığı belirlenmiştir. Ayrıca kızdırma kaybında artan asit konsantrasyonu ile azalmıştır.

H⁺ katyonu ile yapıda mevcut olan diğer tüm katyonların Tablo 6.2’de görüldüğü gibi iyon değişimine uğraması, diğer katyonların yüzde bileşenlerinin nispi olarak azalması ile doğrulanmıştır. XRF analizi sonucunda değişebilir katyonların yapıdan uzaklaştığı istenilen modifikasyon işleminin gerçekleştiği görülmektedir [94,95].

6.4. Numunelerin XRD Verilerinin İncelenmesi

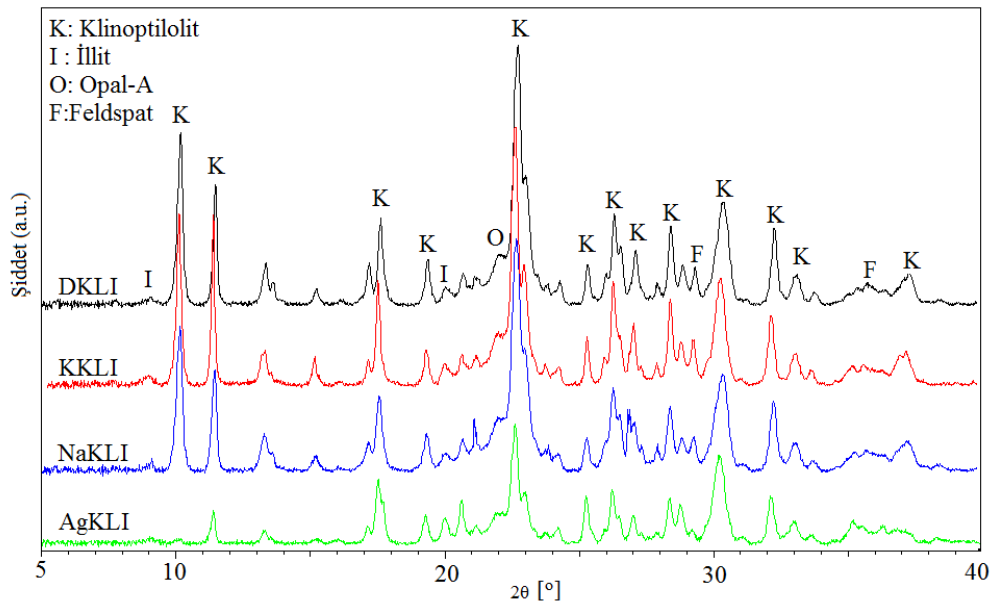
Bu çalışma kapsamındaki doğal ve modifiye zeolit numunelerinin XRD analizleri Fen Fakültesi, Fizik Bölümü'nde bulunan Bruker marka D8 ADVANCE (Şekil 6.3) model cihazında $\text{CuK}\alpha$ ışınımı ($1,5418 \text{ \AA}$) kullanılarak 40 kV ve çalışma akımı 30 mA'de 5° ile 40° (2θ) aralığında gerçekleştirilmiştir.



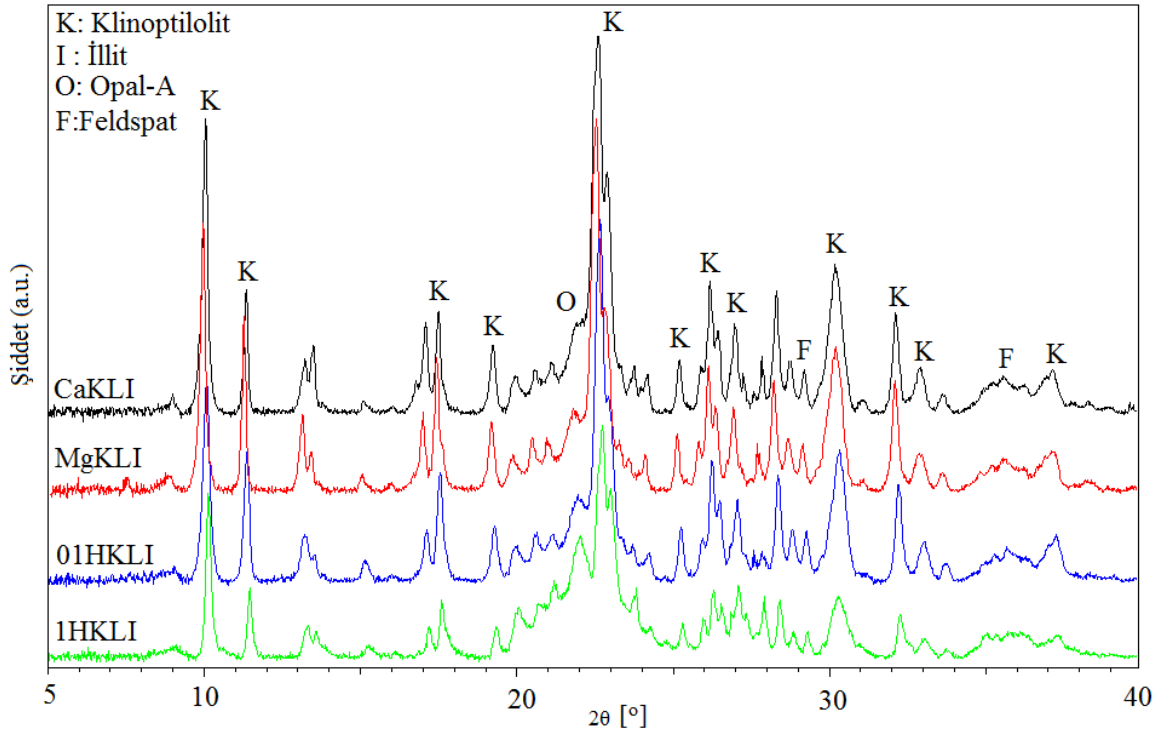
Şekil 6.3. Bruker D8 Advance XRD Cihazı

6.4.1. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin XRD desenleri

Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerine ait XRD desenleri Şekil 6.4 ve Şekil 6.5'de verilmiştir.



Şekil 6.4. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerine ait XRD desenleri



Şekil 6.5. Modifiye klinoptilolit numunelerine ait XRD desenleri

DKLI numunesinin XRD deseni incelendiğinde 2θ 'ya karşılık gelen $9,83^\circ$, $22,4^\circ$, 26° , $30,01^\circ$ ve $31,94^\circ$ değerlerinde karakteristik klinoptilolit yansımalarının olduğu gözlenmiştir [96,97]. Gördes Yöresi'nden elde edilen doğal klinoptilolit numunesinin ana mineral olarak başlıca klinoptilolit (yaklaşık % 80-85) içerdiği buna ek olarak az miktarda illit, opal-A (%5-10) ve feldspat (% 1-3) içerdiği belirlenmiştir [98]. Desenlerdeki dar ve keskin pikler zeolit numunelerinin iyi kristallendiğinin işareti olup, numunelerde klinoptilolit piklerinin sayıca ve şiddet olarak baskın olduğu gözlemlenmiştir. AgNO_3 haricinde diğer nitrat tuzları ile modifiye edilmiş klinoptilolit numunelerin XRD desenleri incelendiğinde; modifiye işlemlerinin büyük yapısal değişikliklere yol açmadığı ve dolayısıyla XRD desenlerinin birbirinden büyük farklılıklar göstermediği tespit edilmiştir.

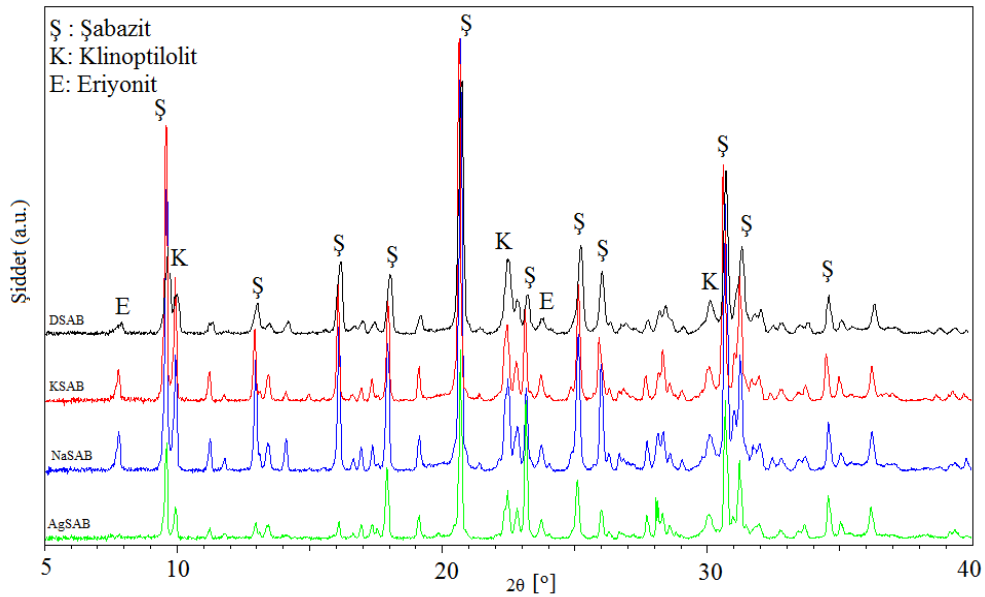
AgNO_3 çözeltisi ile iyon değişimi sonrasında elde edilen AgKLI numunesinin XRD deseni doğal formunkıyla karşılaştırıldığında klinoptilolit piklerinde önemli ölçüde değişiklikler olduğu ve pik şiddetlerinde büyük ölçüde azalmaların olduğu belirlenmiştir. 0,1 M HCl ile işlem sonrasında klinoptilolit numunesinde önemli değişiklikler meydana gelmezken asit molaritesinin arttırılmasıyla 1,0 M'lık modifiyede yapıda önemli değişikliklerinin olduğu gözlenmiştir. 1,0 M HCl ile modifiye sonrasında

kristal örgüde meydana gelen deformasyondan ve dealüminasyondan dolayı klinoptilolit kristal özelliğinde azalma meydana geldiği düşünülmektedir. Asit çözeltileriyle modifiye sonrasında benzer durumlar literatürdeki çalışmalarda da gözlenmiştir [51,99,100].

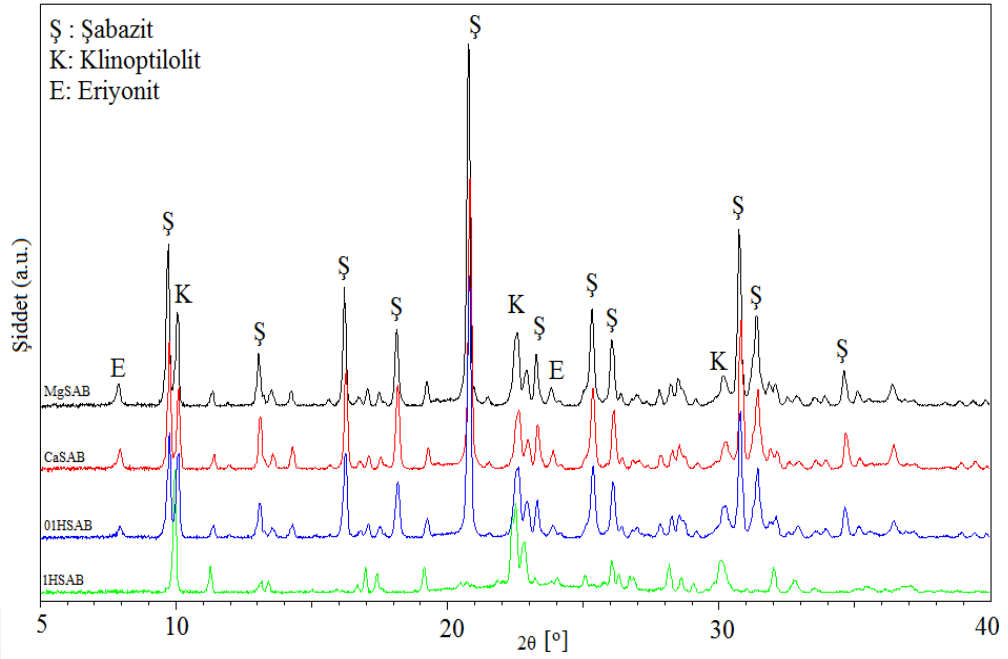
6.4.2. Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin XRD desenleri

Doğal ve modifiye şabazit numunelerine ait XRD desenleri Şekil 6.6 ve Şekil 6.7’de verilmiştir. XRD deseninde 2θ ’ya karşılık gelen şabazit mineralinin karakteristik pikleri $9,40^\circ$, $12,76^\circ$, $15,90^\circ$, $17,78^\circ$, $20,48^\circ$, $22,98^\circ$, $30,50^\circ$ ve $34,39^\circ$ ’de gözlenmiştir. $2\theta=9,87^\circ$ ve $30,05^\circ$ değerlerinde klinoptilolit, $7,56^\circ$ ve $23,56^\circ$ değerlerinde ise eriyonite ait karakteristik pikler belirlenmiştir. Doğal şabazit numunesinin ana mineral olarak şabazit ve buna ilaveten klinoptilolit ve eriyonit içerdiği belirlenmiştir [45,101,102].

Gümüş nitrat ve 1,0 M asit modifiye ile değiştirilmiş formlar dışındaki diğer doğal ve modifiye şabazit numunelerinde kristal yapısının neredeyse aynı, sadece birkaç difraksiyon pikinde değişmelerin olduğu gözlenmiştir. AgSAB numunesinin XRD deseni incelendiğinde doğal forma kıyasla başlıca şabazit ve klinoptilolit piklerinin şiddetlerinde önemli ölçüde azalmaların olduğu belirlenmiştir. Bu önemli derecedeki değişiklik, şabazitin yapısındaki katyonların yer değiştirmesi ve dealüminasyon etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir [95].



Şekil 6.6. Doğal ve modifiye şabazit numunelerine ait XRD desenleri

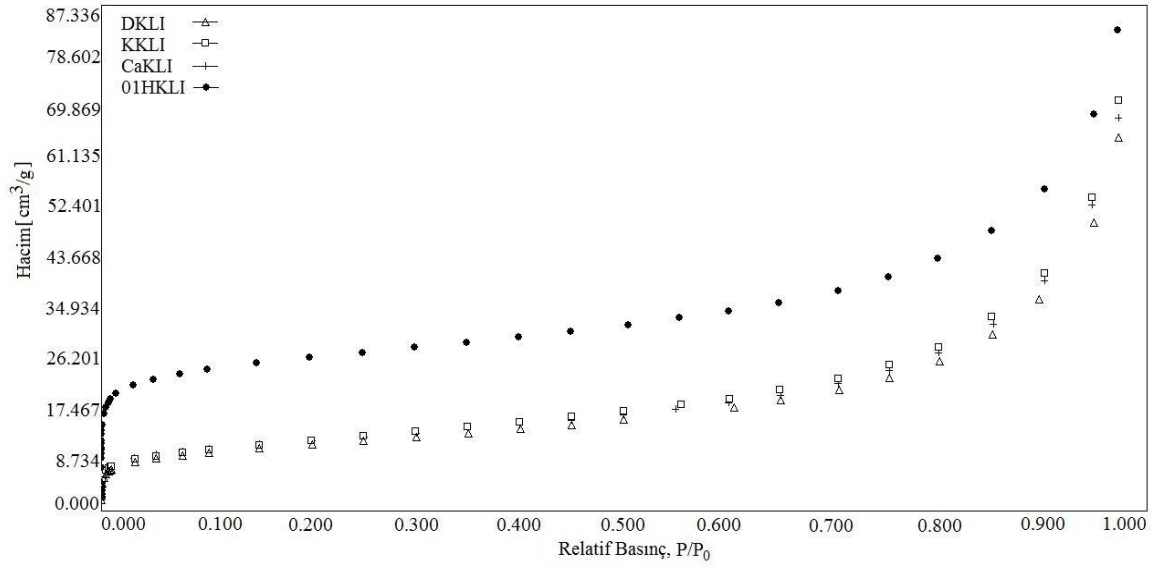


Şekil 6.7. Modifiye şabazit numunelerine ait XRD desenleri

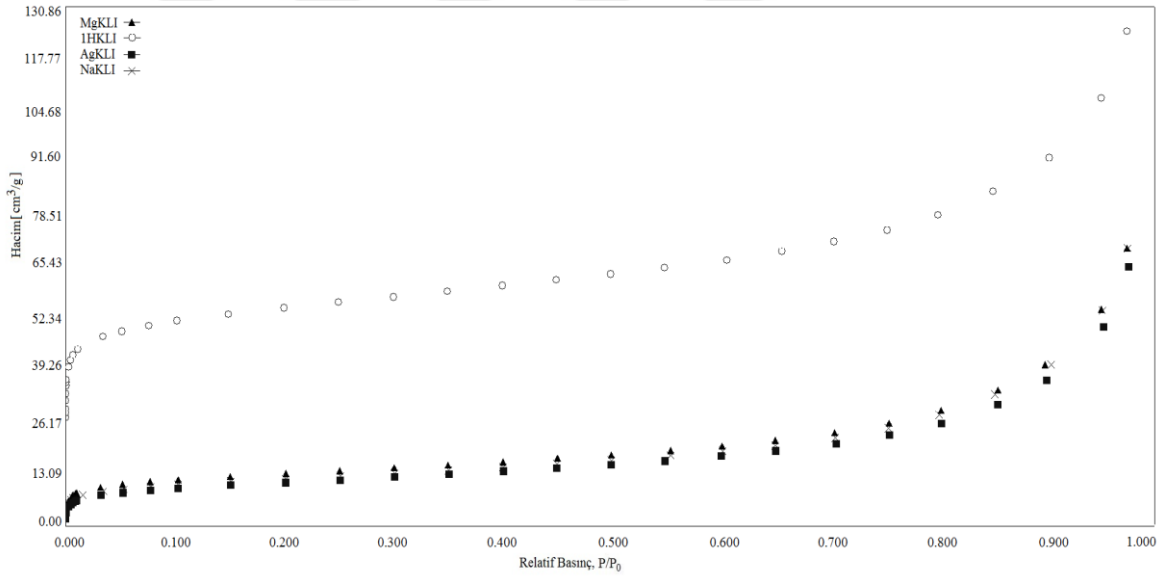
Asit ile modifiye işlem sonrasında ise şabazit numunesinde önemli değişiklikler meydana gelmiştir. Asit konsantrasyonun 0,1 M'dan 1,0 M'a çıkartılmasıyla, şabazit numunesinde pik şiddetlerinin önemli ölçüde azaldığı hatta bazı piklerin ortadan kalktığı gözlenmiştir. 1,0 M HCl ile yapılan işlem sonrasında şabazit numunesinin yapısının kısmen bozulduğu ve dealüminasyonun meydana geldiği XRF analizi sonuçlarıyla görülmektedir.

6.5. Doğal ve Modifiye Zeolit Numunelerinin Azot (N₂) Adsorpsiyonu

Bu tez çalışmasında doğal ve modifiye numunelerin azot adsorpsiyon izotermi, 300 °C sıcaklıkta 10 saat degaz işlemi sonrası, sıvı azot sıcaklığındaki N₂ gazıyla Autosorb-1C (Quantachrome Instruments, USA) cihazı kullanılarak elde edilmiştir (Şekil 6.8-6.9).



Şekil 6.8. Doğal ve modifiye (KKLI, CaKLI, 01HKLI) klinoptilolit numunelerinin azot adsorpsiyon izotermi



Şekil 6.9 Modifiye (MgKLI, 1HKLI, AgKLI, NaKLI) klinoptilolit numunelerinin azot adsorpsiyon izotermi

BET yüzey alanları ($0,05 < P/P_0 < 0,30$) aralığında hesaplanmıştır. Doğal ve modifiye doğal zeolitlerin N_2 ($3,64 \text{ \AA}$) adsorpsiyonu verilerinden yararlanarak t-plot yöntemi ($P/P_0 > 0,1$) kullanılarak mikrogözenek alanı ve mikrogözenek hacmi değerleri elde edilmiştir [104,105]. Elde edilen sonuçlardan adsorpsiyon izoterm tipi Tip-II olarak belirlenmiştir [106].

Tüm numunelerin spesifik yüzey alanları azot adsorpsiyon izotermi yardımıyla elde edilmiş olup, veriler Tablo 6.3'de verilmiştir.

Doğal ve modifiye işlemine tabi tutulmuş klinoptilolit numunelerinin BET yüzey alanlarının 1HKLI > 01HKLI > MgKLI > CaKLI > KKLI > NaKLI > DKLI > AgKLI sırasında azaldığı görülmektedir.

Klinoptilolit numuneleri için en yüksek yüzey alanı 1,0 M HCl asitle aktiflenmiş numuneye aittir. Doğal klinoptilolit için yüzey alanı 41,70 m²/g iken, 1HKLI numunesinin yüzey alanı 203,3 m²/g'a yükselmiştir. H⁺ çok küçük bir katyon olduğu için, klinoptilolit numunesinde porların açılmasına sebep olur ve bu yüzden kanal tıkanıklığı durumu ortadan kalkar sonuç olarakta azot molekülünün difuz işlemi kolayca sağlanmış olur. Ayrıca değişebilir katyonların, H⁺ ile yer değiştirmesi, yapı içerisinde bulunan safsızlıkların ortadan kalkması, zeolit içindeki daha fazla boşluklara ulaşılması sonucu yüzey alanında artış meydana gelmektedir. Asit ile modifiye sonrası klinoptilolit yüzey alanındaki artışa benzer sonuçlar literatürde mevcuttur [107,108].

Tablo 6.3. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerin azot adsorpsiyon verileri

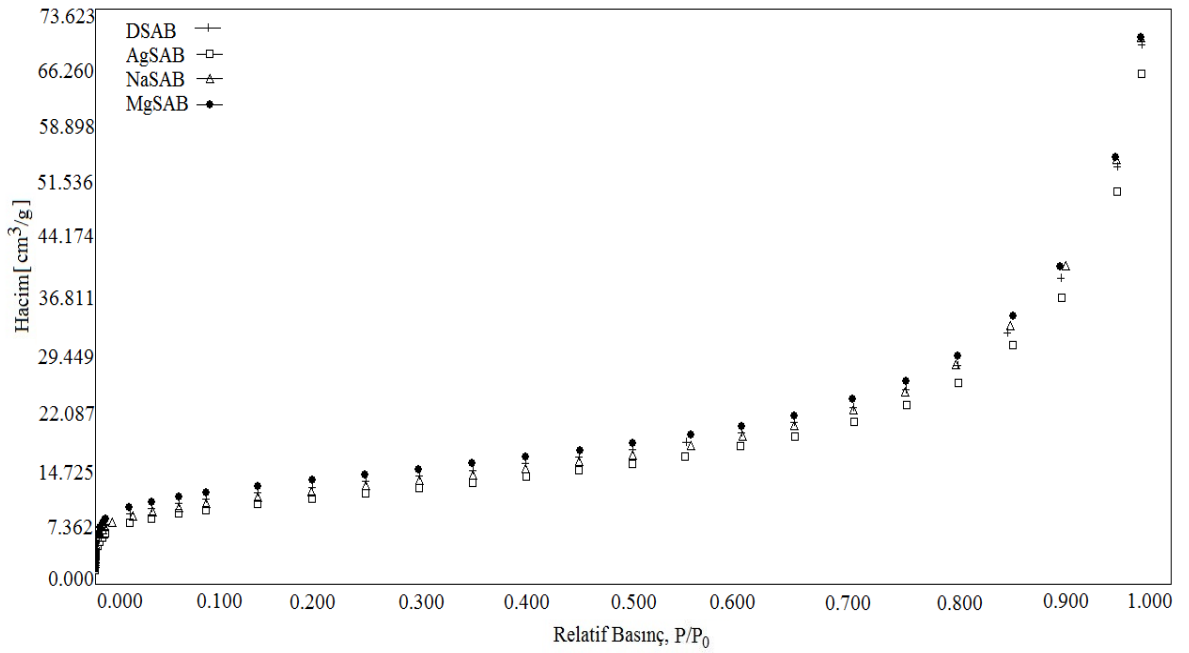
Numune	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Mikrogözenek Hacmi (cm ³ /g)	Mikro gözenek Alanı (m ² /g)	Toplam gözenek hacmi (cm ³ /g)	Ortalama gözenek çapı (Å)
DKLI	41,70	0,00406	10,06	0,1002	96,16
01HKLI	97,03	0,02260	54,62	0,1290	53,17
1HKLI	203,3	0,05620	135,1	0,1932	19,17
AgKLI	39,54	0,00255	6,40	0,1013	102,8
NaKLI	42,97	0,00346	8,51	0,1087	101,2
KKLI	44,12	0,00263	6,47	0,1101	100,2
MgKLI	48,32	0,00552	11,46	0,1087	94,27
CaKLI	44,30	0,00487	12,12	0,1052	95,0

Ackley'e göre [66], sodyum ve potasyum M(1) ve M(3) konumlarında bulunur. Doğal klinoptilolit numunesine kıyasla, NaKLI ve KKLI numunelerinin yüzey alanının yüksek olması bu konumlarda katyon değişimi sonrası, Na modifiyede B ve C kanallarının, K modifiyede ise A ve B kanallarının nispeten boşalmasına atfedilebilir.

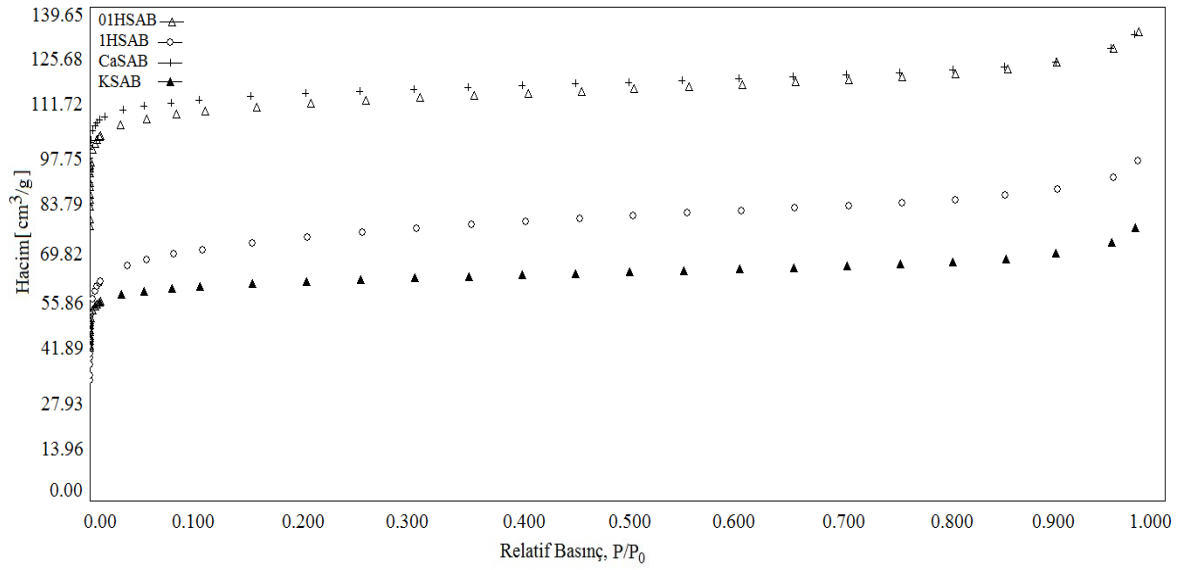
Gümüş nitrat çözeltisiyle ile modifiye sonrasında, XRF verilerine göre değişebilir katyonların yapıdan kısmen ya da tamamen uzaklaşması sonucuyla, gümüşün yarıçapının (1,14 Å) Na, Mg ve Ca atomlarından daha yüksek olması sebebiyle, ilgili kanalların kısmen ya da tamamen tıkanması sonucuyla azotun difuze etmesi zorlaşmış ve sonuç olarakta yüzey alanı en düşük olarak bulunmuştur.

Asit modifiye formlarındaki, yüzey alanındaki artış zeolitin kanallarında bulunan diğer değişebilir katyonlar ve organik safsızlıkların yapıdan uzaklaşmasına ve yeni gözeneklerin oluşmasına atfedilebilir [110,111]. Gözeneklerin oluşması, tıkalı kanalların açılması sebebiyle doğal klinoptilolit forma kıyasla gümüş dışındaki diğer modifiye numunelerde, azot fazla miktarda adsorplanmıştır.

Doğal ve modifiye şabazit numunelerine ait azot adsorpsiyon izotermi Şekil 6.10-11’de verilmiştir. Elde edilen veriler ise Tablo 6.4’de verilmiştir.



Şekil 6.10. Şabazit numunelerinin (DSAB, AgSAB, NaSAB, MgSAB) azot adsorpsiyon izotermi



Şekil 6.11. Şabazit numunelerinin (01HSAB, 1HSAB, CaSAB, KSAB) azot adsorpsiyon izotermi

Şabazit numunelerinde yüzey alanı $\text{CaSAB} > \text{NaSAB} > \text{DSAB} > \text{01HSAB} > \text{MgSAB} > \text{AgSAB} > \text{1HSAB} > \text{KSAB}$ şeklindedir. Doğal şabazit numunesinin yüzey alanı $425,70 \text{ m}^2/\text{g}$ iken, CaSAB numunesinin yüzey alanı $448,0 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a yükselmiştir. Kalsiyum nitrat ile modifiye edilen numune, güçlü azot adsorpsiyonu göstermiştir. Bu durum kalsiyum katyonları tarafından oluşturulan elektrik alan gradyenti ile azotun kuadropol momentinin güçlü etkileşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. XRF sonuçlarından görüldüğü gibi, NaSAB modifiye sonrasında Ca^{+2} katyonunun yapıdan yarısından fazlasının uzaklaştığı ve bu konumlara Na^{+} katyonunun katıldığı görülmektedir. Na^{+} katyonunun, Ca^{+2} katyonundan daha küçük olması sebebiyle şabazitin yapısında azotun ilerlemesi daha kolaylaştığından yüzey alanının arttığı belirlenmiştir.

NaSAB ve CaSAB numunelerine ait yüzey alanındaki artış zeolit numunesinin kanallarında bulunan diğer katyonların ve safsızlıkların yapısından uzaklaşmasına atfedilebilir. Ayrıca, katyon tarafından sağlanan elektrik alan değişimi ve azot kuadropol moment arasındaki güçlü etkileşimden dolayı yüksek spesifik yüzey alanı sağlanabilir [112,113].

Tablo 6.4. Doğal ve modifiye şabazit numunelerin azot adsorpsiyon verileri

Numune	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Mikrogözenek Hacmi (cm ³ /g)	Mikro gözenek Alanı (m ² /g)	Toplam gözenek hacmi (cm ³ /g)	Ortalama gözenek çapı (Å)
DSAB	425,70	0,1648	396,9	0,2031	19,10
01HSAB	414,90	0,1401	360,5	0,2062	19,04
1HSAB	273,80	0,1064	249,3	0,1493	21,82
AgSAB	308,50	0,1216	287,4	0,1408	18,26
NaSAB	442,80	0,1686	421,3	0,1846	16,68
KSAB	230,80	0,0862	216,2	0,1990	20,02
MgSAB	402,50	0,1581	280,4	0,1788	23,25
CaSAB	448,00	0,1608	270,6	0,2049	26,42

Potasyum nitrat ile modifiye sonrasında K⁺ iyonlarının yarıçapı diğer değişebilir katyonların yarıçapından daha yüksek olduğu için yapıda tıkanıklığa yol açacağından azotun nüfus edebilmesi zorlaşmaktadır ve sonuç olarak KSAB numunesinin yüzey alanı en az bulunmuştur [114,115]. Gümüşün iyon yarıçapı (1,14 Å) diğer değişebilir katyonlardan daha yüksek olduğu için modifiye işlemi sonrasında şabazitin kavitesini kısmen ya da tamamen tıkadığı için azot adsorpsiyonun bu modifiye işlemi sonrasında daha az olduğu belirlenmiştir. 1,0 M HCl ile yapılan modifiye işlemi sonrasında XRD desenlerinden görüldüğü gibi 1HSAB numunesinin yapısının bozulduğu görülmüştür. 1HSAB numunesinin yüzey alanındaki bariz değişiklik modifiye sonrasında şabazitin iskelet yapısının kısmi olarak çökmesiyle ilgilidir.

6.6. Doğal ve Modifiye Zeolit Numunelerinin FT-IR Analizleri

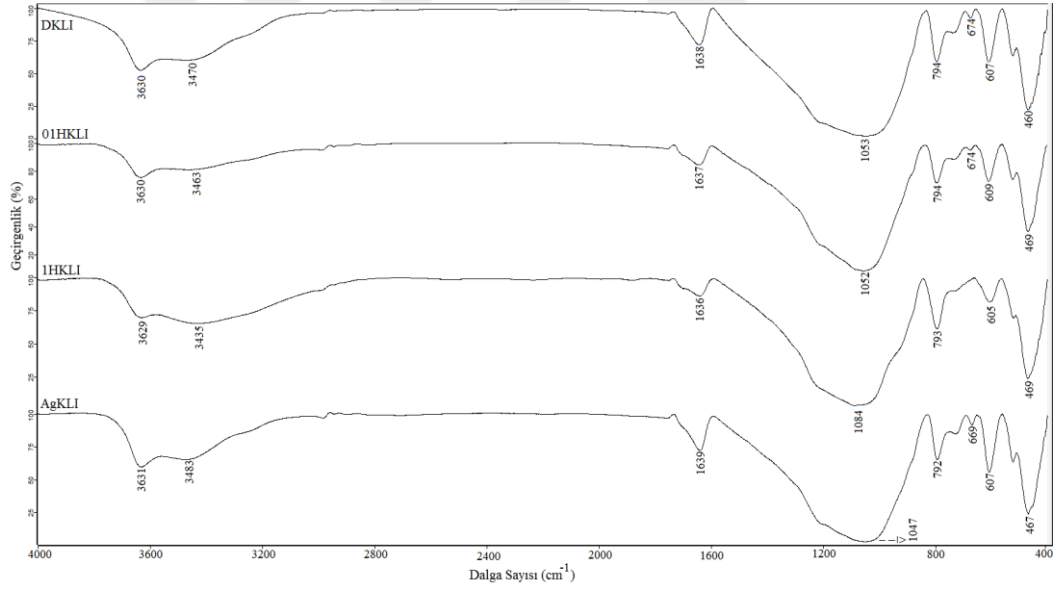
Zeolitlerin spektrumlarının alındığı Bruker Optics IFS66v/s FT-IR Spektrometresi Şekil 6.12’de görülmektedir. Doğal ve modifiye zeolit numunelerinin FT-IR spektrumları, 4000-400 cm⁻¹ aralığında 2 cm⁻¹ çözünürlükte disk basma yöntemiyle alınmıştır.



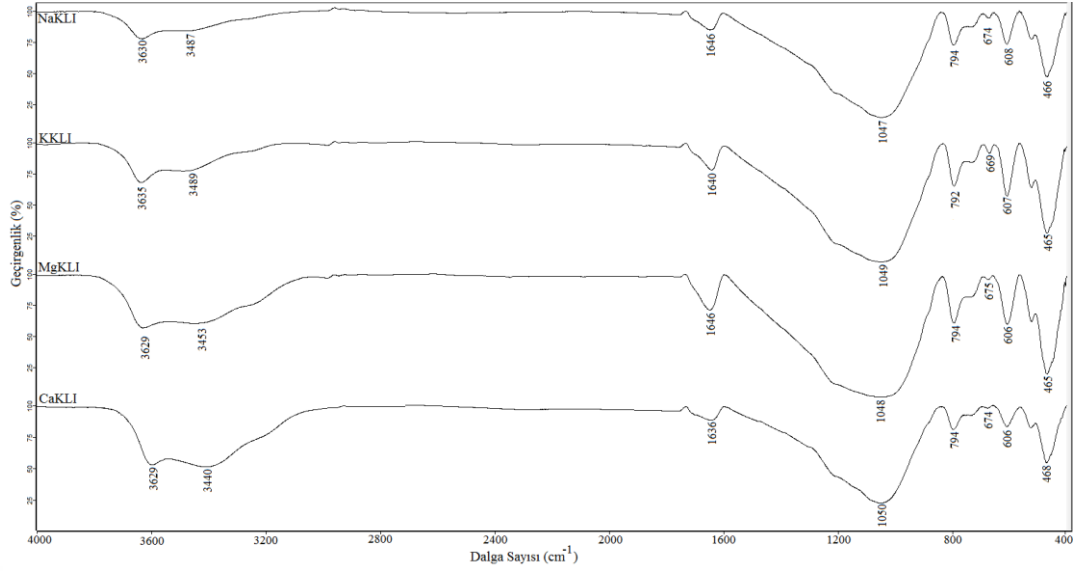
Şekil 6.12. Bruker Optics IFS66v/s FT-IR Spektrometresi

6.6.1. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin FT-IR spektrumlarının yorumlanması

Gördes Yöresi'ne ait doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin FT-IR spektrumları Şekil 6.13 ve Şekil 6.14'de verilmiştir.



Şekil 6.13. DKLI, 01HKLI, 1HKLI ve AgKLI numunelerine ait FT-IR Spektrumu



Şekil 6.14. NaKLI, KKLI, MgKLI ve CaKLI numunelerine ait FT-IR Spektrumu

Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin titreşim dalga sayıları Tablo 6.5’de verilmiştir. Doğal ve modifiye numunelerin FT-IR spektrumları incelendiğinde numunelerin tamamının benzer yapısal özellikler gösterdiği tespit edilmiştir. Zeolitlerin yapılarından kaynaklı titreşimler orta IR olarak adlandırılan $400\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında görülmektedir. Numunelerin 460 cm^{-1} civarında görülen pik Si(Al)-O bağlarının bükülme titreşimlerine aittir [116, 117].

Klinoptilolite ait tipik tektosilikat piki ve ayrıca en güçlü pik 1053 cm^{-1} civarında görülen Si-O-Si(Al) asimetrik titreşimine aittir [90,103]. 1,0 M HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit modifiye numunesinde dealüminasyon etkisi 1053 cm^{-1} civarında gelen pikin 1084 cm^{-1} bölgesine kaymasıyla gözlenmiştir. Yapıdan alüminyumun uzaklaşması XRF sonuçlarıyla da desteklenmiştir. Al_2O_3 yüzde bileşimi doğal klinoptilolitte %12,850 iken 1HKLI numunesinde bu oran %8,2189 olarak bulunmuştur. Ayrıca yapıdan Al^{+3} kationlarının kaybindan dolayı dalga sayısının yüksek değerlere kaymasına sebep olabilmektedir [90,104].

794 cm^{-1} ve 736 cm^{-1} civarında görülen pikler ise sırasıyla dörtyüzlü (T-O) asimetrik gerilmesine ve dörtyüzlü simetrik gerilmesine aittir. 607 cm^{-1} ve 670 cm^{-1} civarında görülen pikler ise simetrik gerilme titreşimlerini göstermektedir. FT-IR spektrumlarına bakıldığında doğal ve modifiye formlarında önemli değişikliklerin olmadığı gözlenmiştir. Tetrahedral atomlara ait bu pikte gelen kayma literatürde yer alan çalışmalarla uyumludur [114, 115].

Tablo 6.5. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin titreşim dalga sayıları (cm⁻¹)

İşaretleme	DKLI	01HKLI	1HKLI	AgKLI	NaKLI	KKLI	MgKLI	CaKLI
Si-O(H)-Al (gerilme)	3630	3630	3629	3631	3630	3635	3629	3629
O-H (gerilme)	3470	3463	3435	3483	3487	3489	3453	3440
H-O-H (bükülme)	1638	1637	1636	1639	1646	1640	1646	1636
Si(Al)-O (gerilme)	1053	1052	1084	1047	1047	1049	1048	1051
Si(Al)-O (gerilme)	794	794	793	792	794	792	794	794
İç Simetrik gerilme	736	735	-	726	734	730	736	735
Si-O-Si (gerilme)	674	674	-	669	674	669	675	676
Si-O-Si (gerilme)	607	609	605	607	608	607	606	608
O-Si(Al)-O (bükülme)	460	469	469	467	466	465	465	467

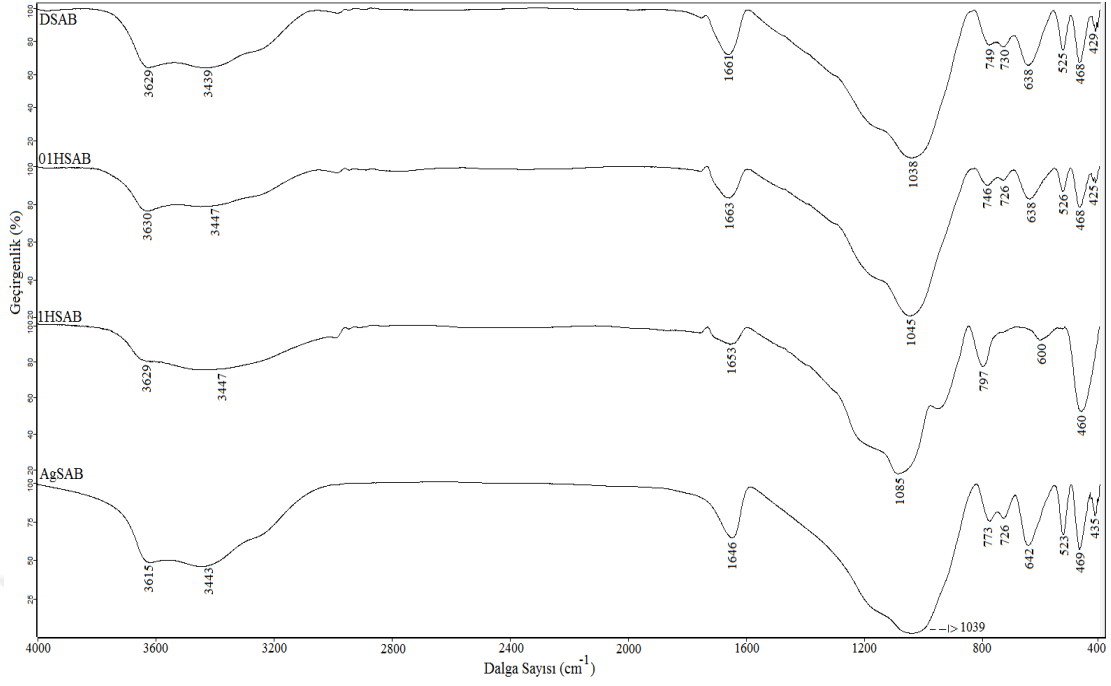
Numunelerin tümünde 3630 cm⁻¹ civarında görülen pik Si-O(H)-Al grubuna ait, 3450 cm⁻¹ civarındaki yayvan bant çatı oksijenleriyle hidrojen bağlı suyun gerilmesini göstermektedir.

Ayrıca 1638 cm⁻¹ civarında görülen pik ise suyun bükülme titreşimi göstermektedir [90,116]. Asit ile modifikasyon sonrasında molarite arttıkça bu pikin azaldığı gözlenmiştir. Bu sonuç termal analiz sonuçlarıyla uyumludur ve hidroklorik asit ile modifiye sonrasında molarite oranı arttıkça yapıdan uzaklaşan suyun azaldığı TGA sonuçlarında da gözlenmiştir.

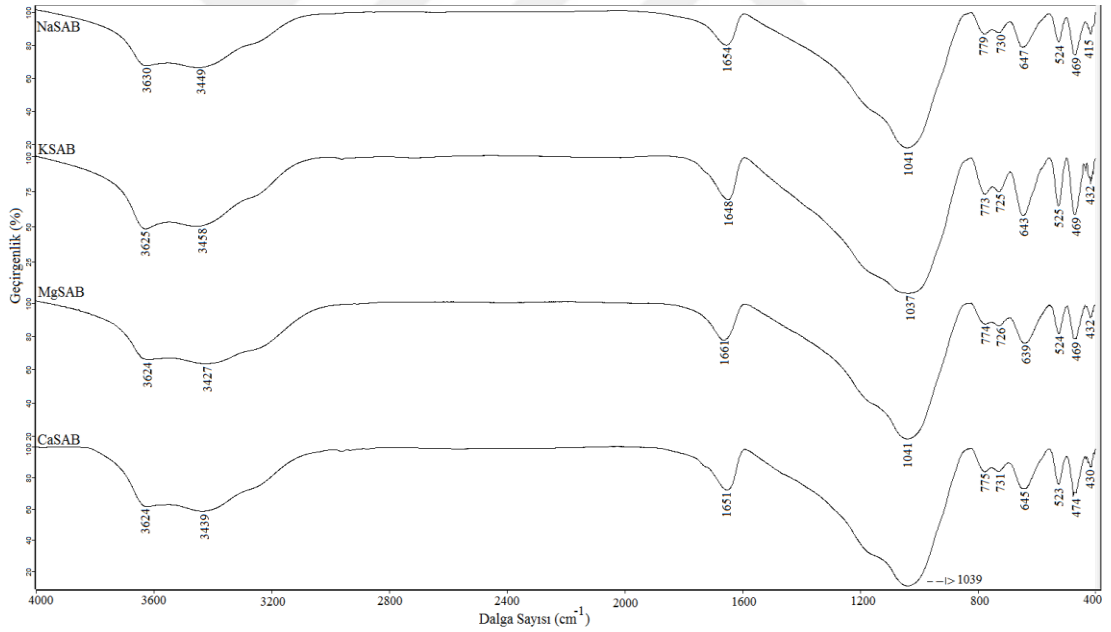
Elde edilen FT-IR spektrumlarına ait karakteristik piklerin literatürdeki mevcut klinoptilolit numunelerine ait diğer deneysel spektrum sonuçlarıyla uyumlu olduğu belirlenmiştir [90,104,114]. Özellikle metal katyonlarıyla modifiye işlemi sonrasında klinoptilolit numunelerinin FT-IR spektrumlarında görülen piklerde büyük kaymaların olmadığı belirlenmiştir.

6.6.2. Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin FT-IR spektrumlarının yorumlanması

Bala Yöresi'ne ait doğal ve modifiye şabazit numunelerinin FT-IR spektrumları Şekil 6.15 ve Şekil 6.16'da verilmiştir.



Şekil 6.15. DSAB, 01HSAB, 1HSAB ve AgSAB numunelerinin ait FT-IR Spektrumu



Şekil 6.16. NaSAB, KSAB, MgSAB ve CaSAB numunelerine ait FT-IR Spektrumu

Tablo 6.6'ya bakıldığında doğal şabazit ve modifiye numunelerinin titreşim dalga sayıları yer almaktadır. Şabazit numunesinin başlıca yapısını oluşturan iç titreşimler SiO_4 ve AlO_4 tetrahedral yapısından meydana gelmektedir. Si-O-Si ve Si-O-Al bağlarında gözlenen pikler 1038, 749 ve 730 cm^{-1} 'de işaretlenmişlerdir [117,118]. Şabazit numunesinin asit ile modifikasyonu sonucunda doğal numunede 1038 cm^{-1} 'de meydana gelen pik 01HSAB numunesinde 1045 cm^{-1} de 1HSAB numunesinde ise 1085

cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Klinoptilolit numunesinde olduğu gibi 1,0 M HCl ile yapılan modifiye işlemi sonrasında yapıdan alüminyumların uzaklaşmasıyla şabazit numunesinde yapının bozulmaya başladığı bu kayma ile ve XRF sonuçlarıyla doğrulanmıştır. Ayrıca Si(Al)-O gerilme piki doğal şabazit numunesinde 749 cm^{-1} 'de gözlenmekteyken bu pik 1HSAB numunesinde 797 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Yapıdaki Al^{+3} katyonlarının azalması dalga sayısının yüksek değerlere kaymasına sebep olabilmektedir [90, 117]. Diğer Si(Al)-O bağlarına ait titreşim ise 1HSAB numunesinde gözlenmemiştir.

Tablo 6.6. Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

İşaretleme	DSAB	01HSAB	1HSAB	AgSAB	NaSAB	KSAB	MgSAB	CaSAB
Si-O(H)-Al (gerilme)	3629	3630	3629	3615	3630	3625	3624	3624
O-H (gerilme)	3439	3447	3447	3443	3449	3458	3427	3439
H-O-H (bükülme)	1661	1663	1653	1646	1654	1648	1661	1651
TO_4 (gerilme)	1038	1045	1085	1039	1041	1037	1041	1039
Si(Al)-O (gerilme)	749	746	797	773	779	773	774	775
Si(Al)-O (gerilme)	730	726	-	726	730	725	726	731
H_2O (sallanma)	638	638	600	642	647	643	639	645
O-Si(Al)-O (bükülme)	429	425	460	435	424	432	432	430

1661 cm^{-1} ve 3430 cm^{-1} civarında gözlenen titreşim pikleri şabazit numunesinde suyun varlığının göstergesidir. 1661 cm^{-1} 'de işaretlenen pik suyun bükülme titreşimine aitken $3400\text{-}3630 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikler gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [119,120].

Elde edilen FT-IR spektrumlarına ait karakteristik piklerin literatürdeki mevcut şabazit numunelerine ait diğer deneysel spektrum sonuçlarıyla uyumlu olduğu belirlenmiştir [90, 119]. Özellikle metal katyonlarıyla modifiye işlemi sonrasında şabazit numunelerinin FT-IR spektrumlarında görülen piklerde büyük kaymaların olmadığı belirlenmiştir [44,120].

6.7. Doğal ve Modifiye Zeolit Numunelerinin Termal Özelliklerinin Belirlenmesi

Şekil 6.17’de doğal ve modifiye zeolitlerin termal analizlerinin alındığı kütle ve sıcaklığı değişimini otomatik olarak kaydeden bir bilgisayar sistemi, hassas terazi, fırın, inert gaz geçiş düzeneği ve analiz sırasında gaz kesebilen veya değiştirebilen ekipmanlardan oluşan Setsys Evolution Setaram Termal Analiz cihazı görülmektedir.



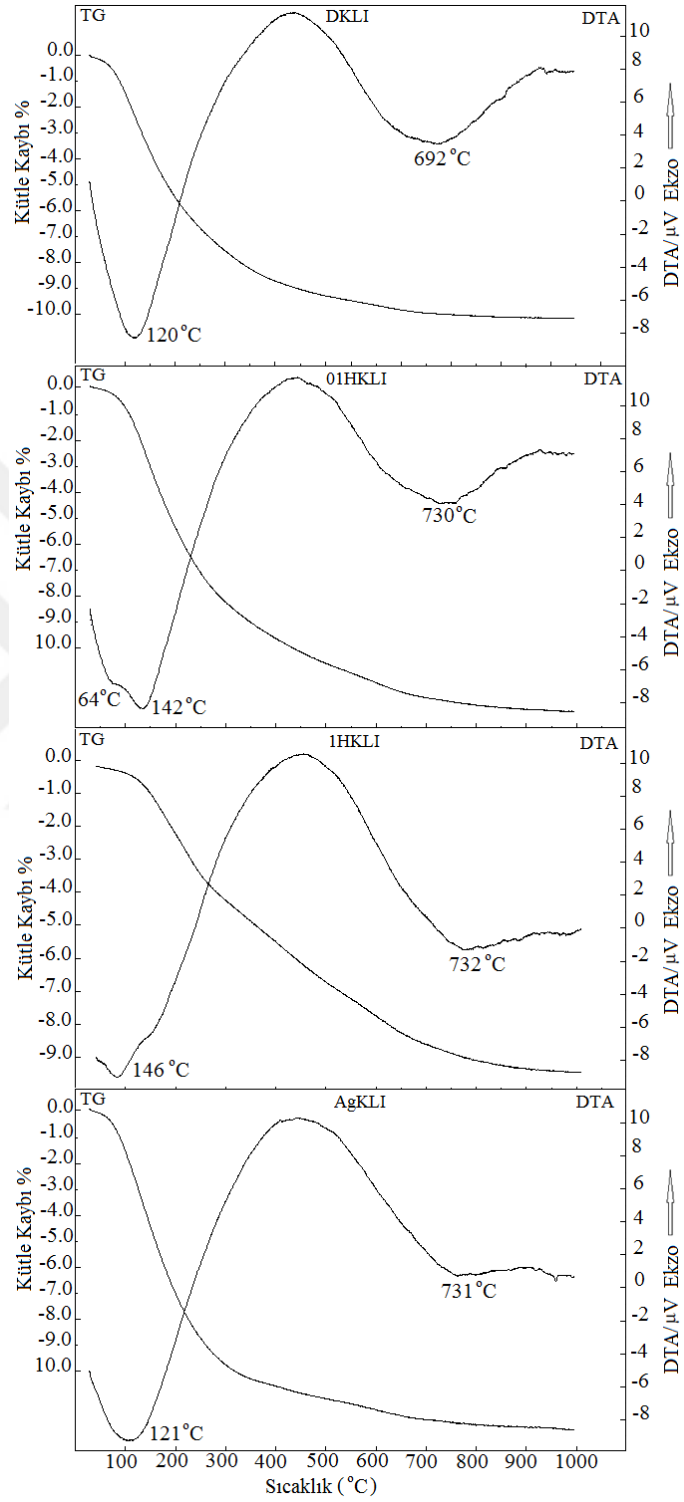
Şekil 6.17. Setsys Evolution Setaram Termal Analiz cihazı

Bu tez çalışmasında doğal ve modifiye zeolit numunelerin Termogravimetrik Analiz ve Diferansiyel Termal Analiz deneyleri, 30-1000 °C sıcaklık aralığında 10 °C dk⁻¹ ısıtma hızında yapılmıştır. Her bir deneyde yaklaşık olarak 40 mg kadar numune kullanılmıştır. Zeolit türevi maddelerin termal analizleri, maddelerin özellikleri ve kararlılıkları hakkında bilgi edinilmesini sağlarken; yapılarında yer alan su moleküllerinin bağlanma şekilleri ve miktarına ulaşılmasını da sağlamaktadır. Ayrıca TGA-DTA gibi teknikler, zeolitlerin termal davranışı kadar, adsorplanmış su ile iyon arasındaki etkileşimlerini de anlamada yardımcı olmaktadır.

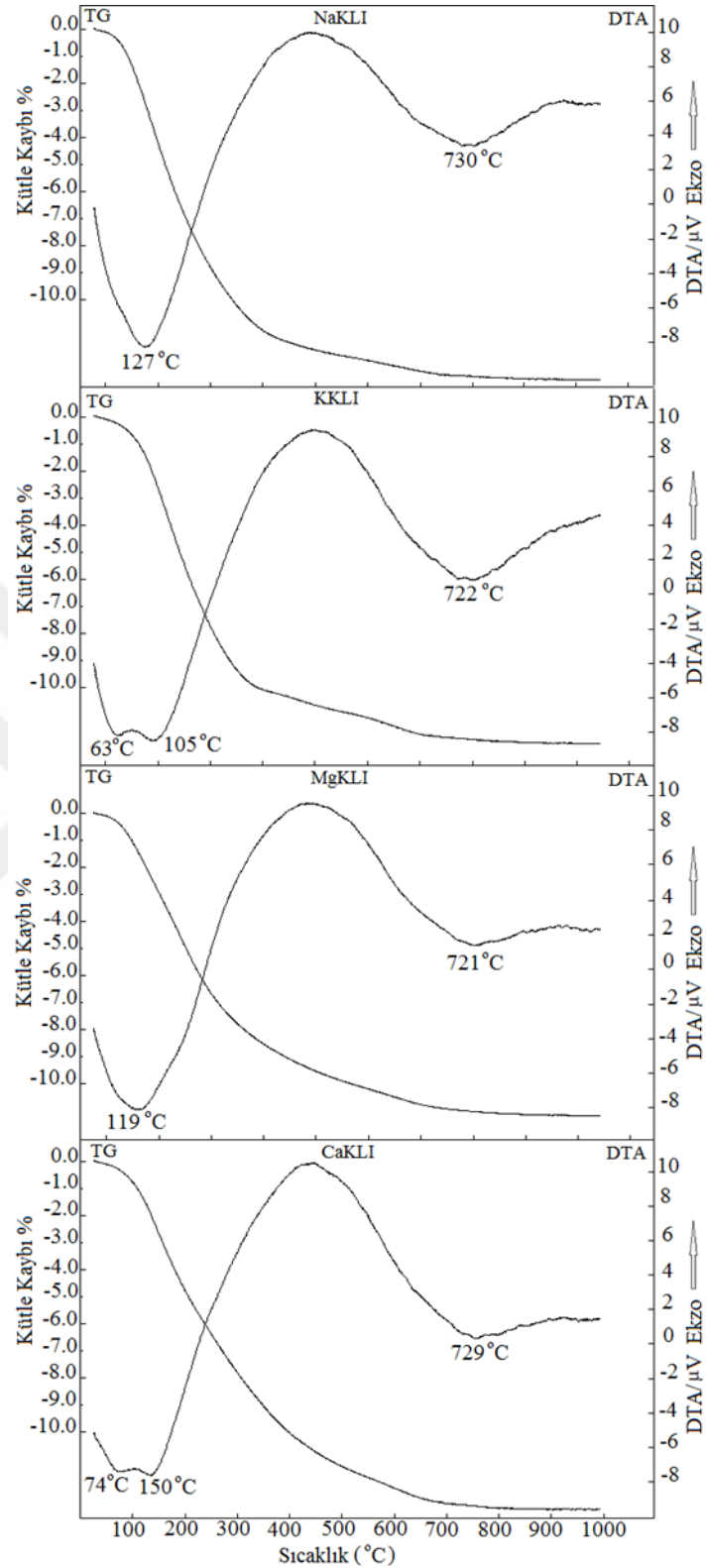
6.7.1. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin TGA-DTA analizlerinin yorumlanması

Şekil 6.18 ve 6.19’da doğal ve modifiye edilmiş klinoptilolit numunelerinin TGA-DTA eğrileri verilmiştir. Termogravimetrik analiz verilerine göre bütün numunelerin TGA eğrileri düzgün bir kütle kaybı göstermektedir. 1000 °C’ye kadar meydana gelen toplam kütle kayıpları içinde en yüksek değer % 12,82 ile MgKLI numunesine ait olduğu belirlenmiştir.

Modifiye ve doğal klinoptilolit numuneleri ait toplam kütle kayıpları KKLI<1HKLI<AgKLI<01HKLI<NaKLI<CaKLI<DKLI<MgKLI olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.18. Doğal ve 01HKLI, 1HKLI, AgKLI numunelerinin TGA-DTA eğrileri



Şekil 6.19. NaKLI, KKLI, MgKLI ve CaKLI numunelerinin TGA-DTA eğrileri

Doğal klinoptilolit ve modifiye numunelerin DTA eğrileri birbirine benzemektedir. Numunelerin dehidrasyon sürecinin sonucu olarak 63-150 °C sıcaklık aralığında endotermik pik göstermişlerdir [116,121]. DKLI, 1HKLI, AgKLI, NaKLI ve

MgKLI numuneleri dehidrasyon süreciyle tek bir endotermik piki gösterirken, 01HKLI, CaKLI ve KKLI numunelerinde iki pik gözlenmiştir. Klinoptilolit, sıcaklığın fonksiyonu olarak sürekli kütle-kaybı eğrileri gösteren dehidrasyon süreçleri boyunca önemli yapısal değişimler göstermeyen bir zeolittir. Klinoptilolit yapısı 700 °C ve 800 °C arasındaki sıcaklıklara kadar dayanıklıdır [122,123]. Şekil 6.18 ve Şekil 6.19'dan görüleceği gibi, kütle değişimi 800 °C'den yüksek sıcaklıklarda sabit olmaktadır. Termogravimetrik analizlerden elde edilen kütle kayıpları Tablo 6.7'de verilmiştir.

Tablo 6.7. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin farklı sıcaklık aralıklarındaki kütle kayıpları (%)

Numune	30-200 °C	200-400 °C	400-600 °C	600-800 °C	800-1000 °C	Toplam Kütle Kaybı (%)
DKLI	5,50	3,23	0,92	0,42	0,09	10,17
01HKLI	3,64	2,75	1,08	0,54	0,13	8,14
1HKLI	1,61	2,11	1,50	0,85	0,21	6,28
AgKLI	4,08	2,04	0,52	0,35	0,1	7,09
NaKLI	4,66	3,22	0,58	0,31	0,05	8,82
KKLI	2,53	2,29	0,5	0,28	0,03	5,63
MgKLI	5,55	4,85	1,61	0,70	0,11	12,82
CaKLI	4,66	3,22	0,59	0,31	0,05	8,83

100 ile 200 °C sıcaklık aralığında keskin bir eğimine sahip olan TGA eğrisi, zeolit boşluklarında bulunan ve iskelet yapı dışındaki katyonlara bağlı olan suyun kaybına karşılık gelen ani bir kütle kaybı (% 1,61-5,55) göstermiştir. 200 ile 400°C sıcaklık aralığında, TGA eğrisinin küçük eğim gösterdiği daha az bir kütle kaybı (% 2,04-4,85) söz konusudur. Sıcaklık değerleri arttıkça kütle kaybının kademeli olarak azaldığı görülmektedir. Tüm numunelerin TGA eğrileri değişebilir katyonların boyutundaki farklılıklara bağlı olarak değişen su kaybı göstermiştir. Tablo 6.8'de klinoptilolit ve şabazit numunelerinin modifikasyonunda kullanılan değişebilir katyonların fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir.

Yapısal boşluklardaki suyun büyük kısmı değişebilir katyonlarla ilgili olduğundan, zeolit dehidrasyonunun doğası ve toplam su miktarı değişebilir katyonlara ve onların yarıçapına da bağlıdır [44,116].

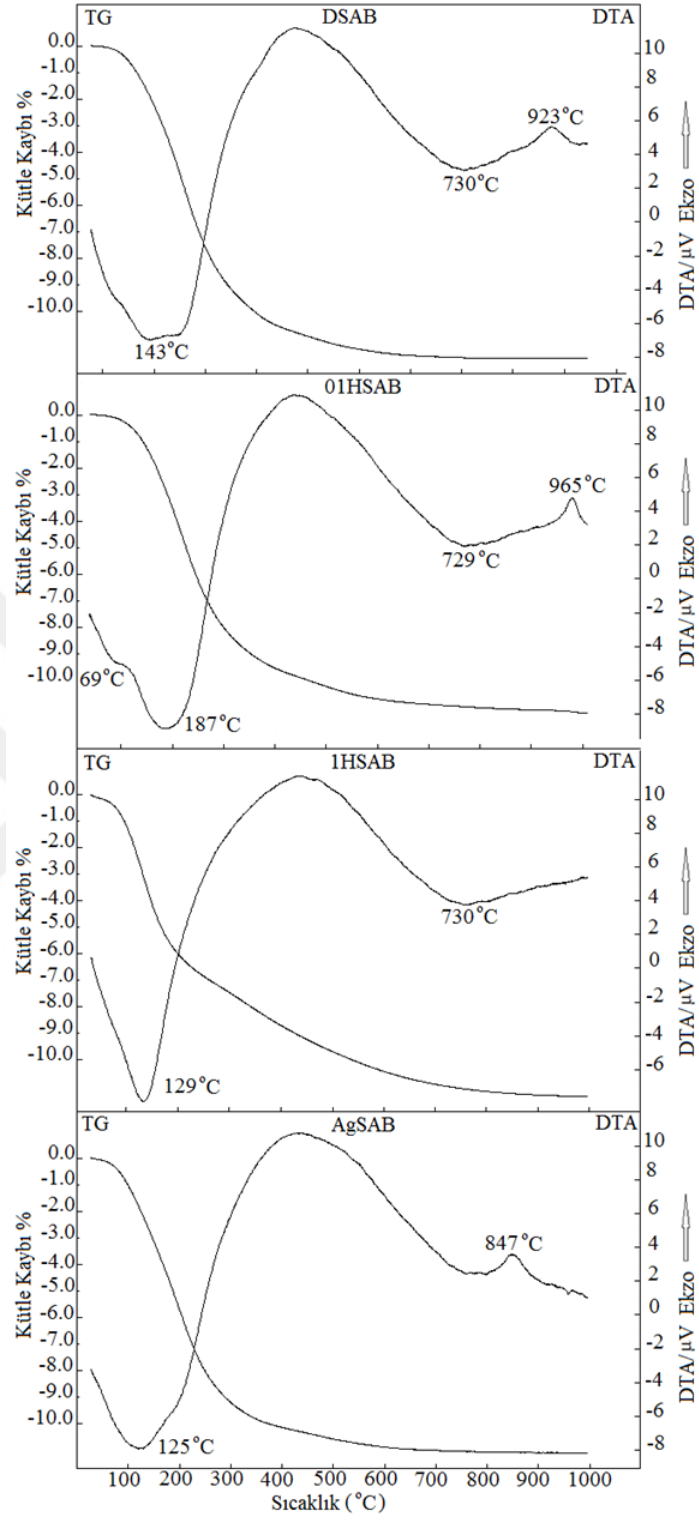
Tablo 6.8. Katyonların fiziksel ve kimyasal özellikleri [40]

Katyon	İyonik Yarıçapı (Å)	İyonlaşma Potansiyeli (eV)	Elektronegative
Na ⁺	0,98	5,14	0,85
K ⁺	1,33	4,34	1,33
Mg ⁺²	0,74	7,64	1,30
Ca ⁺²	1,04	6,13	1,06
Ag ⁺	1,14	7,57	1,93

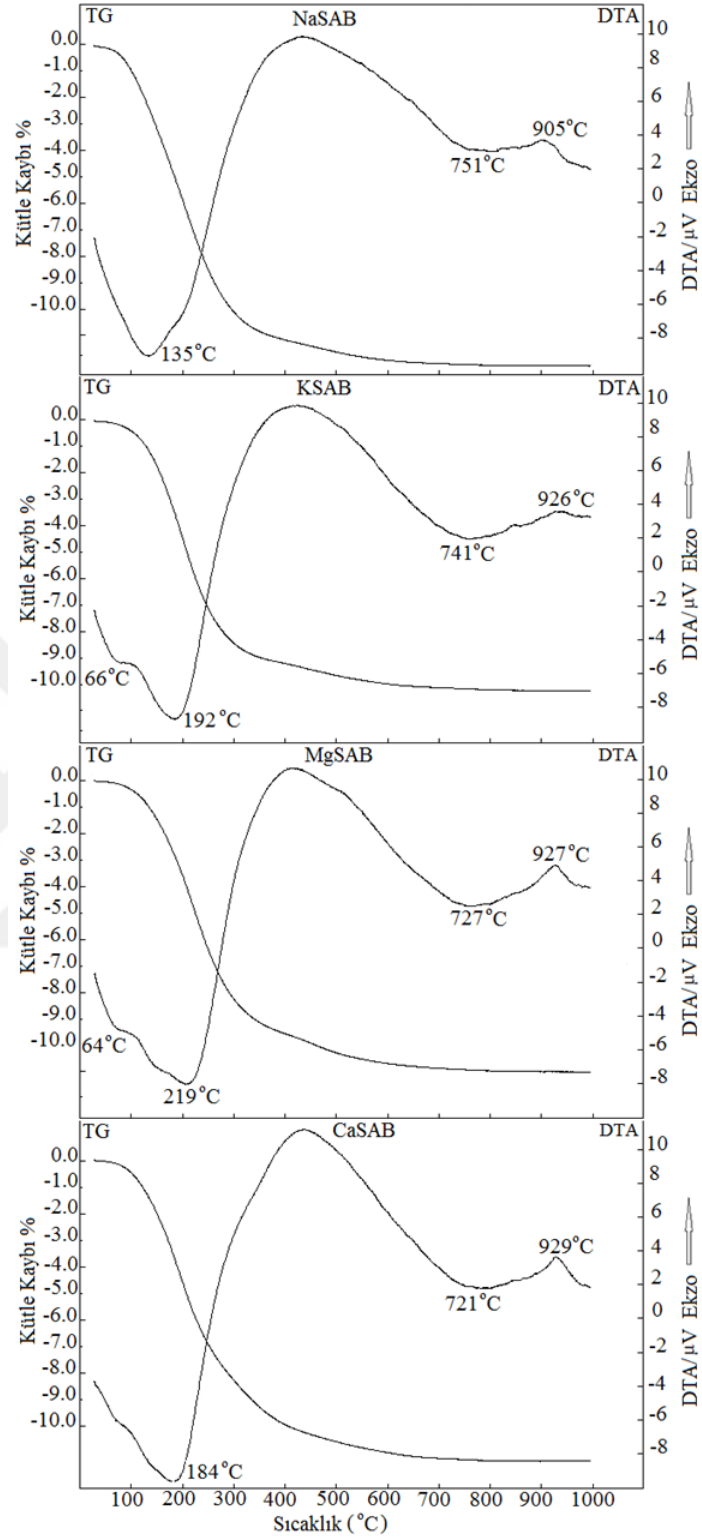
Tüm numunelerin TGA eğrileri değişebilir katyonların boyutundaki farklılıklara bağlı olarak değişen su kaybı göstermiştir. Doğal klinoptilolit numunesine kıyasla, metal katyonlarıyla modifiye edilmiş klinoptilolit numunelerinde, hidrotermal kararlılığın arttığı gözlenmiştir. Büyük yarıçaplı katyonlarla modifiye edilen KKLI ve AgKLI numunelerinde pik sıcaklığı 722 °C ve 731 °C’de gözlenirken bu değer DKLI numunesinde 692 °C’dir. Zeolitlerde, su kaybı çift değerlikli katyonlarla modifiye edilen zeolit numunelerinde daha fazladır. Mg⁺² katyonu ile modifiye edilen klinoptilolit numunesinde toplam kütle kaybının maksimum olduğu ve bu değer %12,82 olarak bulunmuştur. Ayrıca, iyon yarıçapının büyük olmasından dolayı KKLI numunesinde toplam kütle kaybının minimum değerlerde olduğu (%5,63) belirlenmiştir. AgKLI ve 1HKLI haricindeki modifiye klinoptilolit numunelerinde, XRF verilerinden elde edilen kızdırma kayıpları sonuçlarının TG eğrilerinden elde edilen toplam kütle kayıpları sonuçlarıyla uyumlu olduğu belirlenmiştir.

6.7.2. Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin TGA-DTA analizlerinin yorumlanması

Şekil 6.20 ve Şekil 6.21’de doğal ve modifiye edilmiş şabazit numunelerinin TGA-DTA eğrileri verilmiştir.



Şekil 6.20. DSAB, 01HSAB, 1HSAB ve AgSAB numunelerinin TGA-DTA eğrileri



Şekil 6.21. NaSAB, KSAB, MgSAB ve CaSAB numunelerinin TGA-DTA eğrileri

1000 °C'ye kadar meydana gelen toplam kütle kayıpları içinde en yüksek değer % 15,67 ile MgSAB numunesine ait olduğu belirlenmiştir (Tablo 6.9).

Tablo 6.9. Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin farklı sıcaklık aralıklarındaki kütle kayıpları (%)

Numune	30-200 °C	200-400 °C	400-600 °C	600-800 °C	800-1000 °C	Toplam Kütle Kaybı (%)
DSAB	6,16	7,52	1,22	0,26	0,01	15,17
01HSAB	5,51	6,93	1,4	0,39	0,43	14,46
1HSAB	6,93	3,04	1,96	0,86	0,22	13,01
AgSAB	6,53	5,10	0,84	0,21	0,04	12,72
NaSAB	7,47	6,80	0,98	0,25	0,03	15,53
KSAB	5,04	5,41	0,89	0,25	0,03	11,62
MgSAB	5,10	8,52	1,60	0,40	0,05	15,67
CaSAB	5,91	6,91	1,35	0,40	0,02	14,59

Doğal ve modifiye şabazit numunelerine ait toplam kütle kayıpları KSAB < AgSAB < 1HSAB < 01HSAB < CaSAB < DSAB < NaSAB < MgSAB sırasında arttığı belirlenmiştir.

Şabazit numuneleri için elde edilen TGA-DTA eğrilerinin temelde birbirine benzediği gözlenmiştir [124,125]. Şabazit numunesinin termal karakterizasyonu incelendiğinde, su moleküllerinin (nem vb.) uzaklaşması (1. aşama), yapı sularının uzaklaşması ve yapı değişimi (2. aşama), yapı iskeletinin bozulması (3. aşama) aşamaları olmak üzere genelde 3 temel aşamanın gerçekleşmesi beklenmektedir [117,126]. Tez çalışmasında ele alınan tüm numunelerde bu 3 temel aşamanın 1HSAB dışında tüm numunelerde ortaya çıktığı gözlenmiştir. Bu aşamaların gerçekleştiği sıcaklık aralıkları 1. aşama için 64-219 °C’de endotermik pik, 2. aşama için 721-751 °C’de endotermik pik ve 3. aşama için 847-965 °C’de ekzotermik pik olarak gözlenmiştir.

Metal katyonlarıyla modifiye edilmiş zeolitlerin yüksek sıcaklıklara kadar dayanıklı oldukları görülmüştür. Fakat Ag⁺ katyonuyla modifiye edilmiş şabazit numunesinde daha düşük pik sıcaklıklarına sahip olduğu belirlenmiştir. Doğal şabazit numunesinin DTA eğrilerinden endotermik piki 143 °C’de gözlemlenirken, AgSAB numunesinde bu değer 125 °C’de gözlenmiştir.

Doğal şabazit ve asit ve metal katyonlarıyla modifiye edilmiş numunelerde TGA eğrilerine bakıldığında 30-600 °C sıcaklık aralıklarındaki yüzde kütle kayıplarının diğer sıcaklık aralıklarına göre daha fazla oranda olduğu belirlenmiştir [95, 127]. Ayrıca asit kontrasyonunun oranı artıkça numunelerdeki kütle kaybının azaldığı görülmektedir.

DSAB numunesine ait toplam yüzde kayıp 15,17 iken 01HSAB numunesinde 14,46 ve 1HSAB numunesinde ise bu oran 13,01 olarak belirlenmiştir. Klinoptilolit numunesinde benzer durum ortaya çıkmıştır. Asit kontrasyonunun artmasıyla birlikte asit ile modifiye edilmiş numunelerdeki su oranının azalmasının sebebi, değişebilir katyonların ve alüminyumun kademeli olarak yapıdan uzaklaşmasıdır. Zeolitlerde, su kaybı çift değerlikli katyonlarla modifiye edilen zeolit numunelerinde daha fazladır. Mg^{+2} katyonu ile modifiye edilen şabazit numunesinde toplam kütle kaybının maksimum olduğu ve bu değer %15,67 olarak bulunmuştur. Ayrıca, iyon yarıçapının büyük olmasından dolayı KSAB numunesinde toplam kütle kaybının minimum değerlerde olduğu (%11,62) belirlenmiştir. Benzer durumlar klinoptilolit numuneleri için de geçerli olduğu yukarıda belirtilmiştir. 1HSAB ve NaSAB numuneleri hariç modifiye şabazit formlarının, XRF verilerinden elde edilen kızdırma kaybı değerleri ve TG analizlerinden elde edilen toplam kütle kaybı değerleri arasında uyum olduğu belirlenmiştir.

6.8. Doğal ve Modifiye Zeolit Numunelerinde Amonyak (NH_3) Adsorpsiyonu

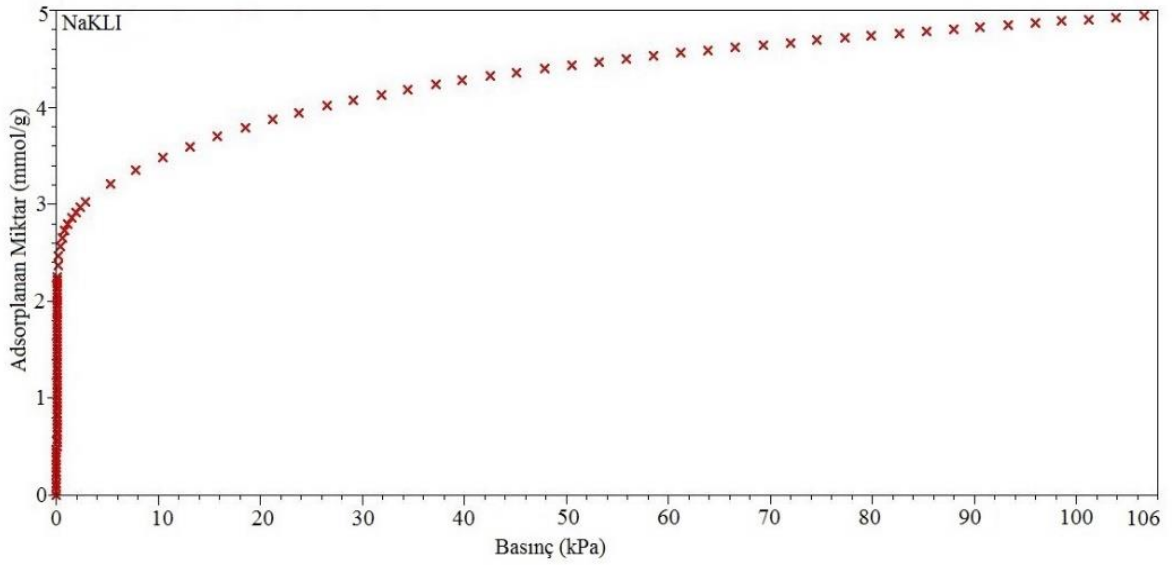
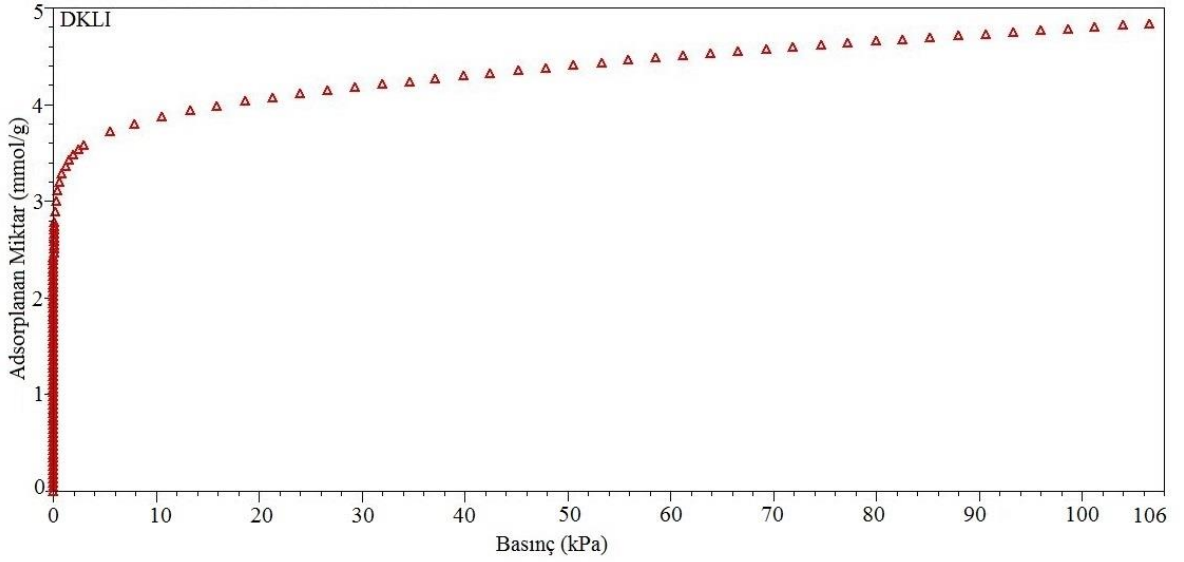
Doğal ve modifiye zeolit numunelerinin NH_3 adsorpsiyonu deneyleri 25 °C sıcaklıkta 3Flex-Micromeritics volumetrik adsorpsiyon cihazı kullanılarak yapılmıştır (Şekil 6.22). Tüm zeolit numuneleri amonyak adsorpsiyon deneyleri öncesinde 300 °C’de 10 saat degaz işlemine tabi tutulmuştur.

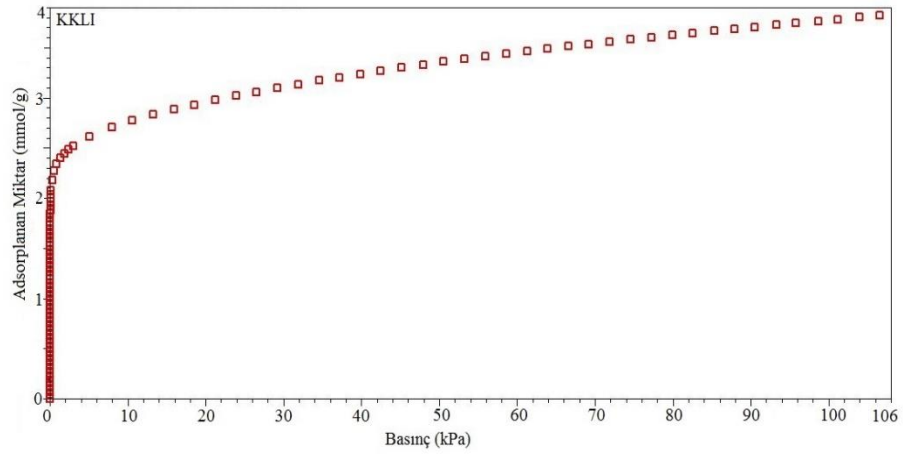


Şekil 6.22. 3FLEX-Micromeritics volumetrik adsorpsiyon cihazı

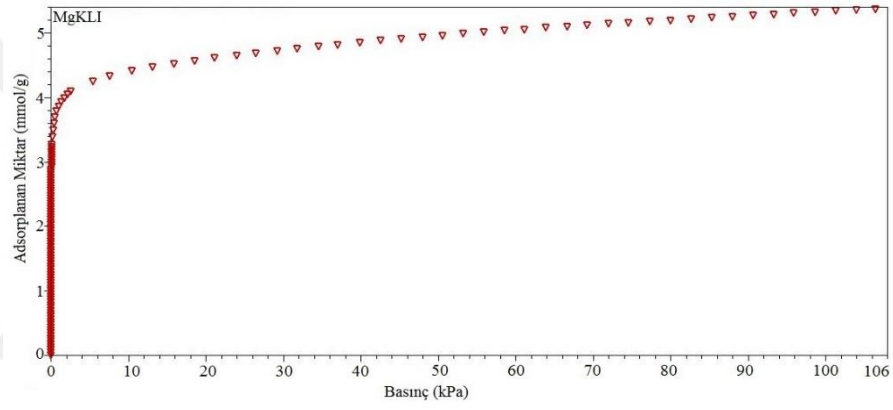
6.8.1. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin NH_3 adsorpsiyon izotermi

Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin NH_3 adsorpsiyon izotermi Şekil 6.23-6.30’da verilmiştir.

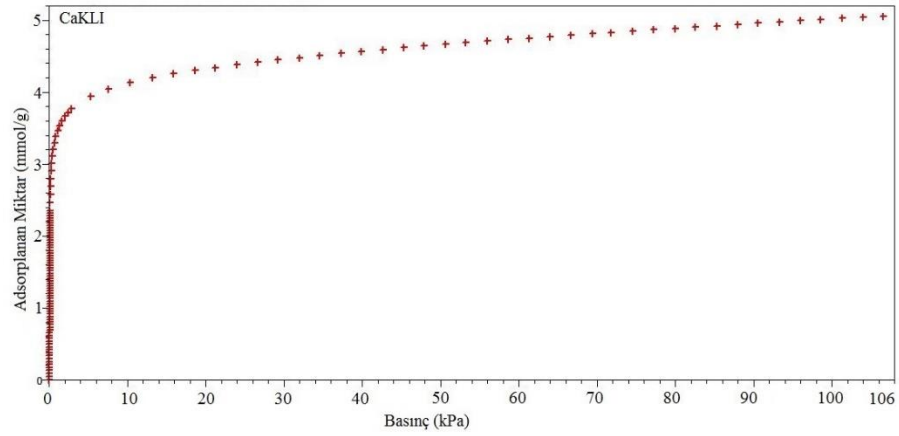




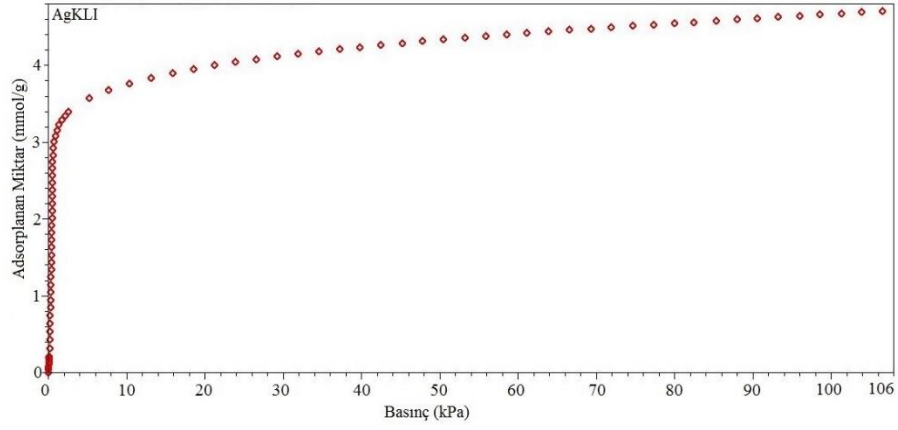
Şekil 6.25. KKLI numunesine ait NH_3 adsorpsiyon izotermi



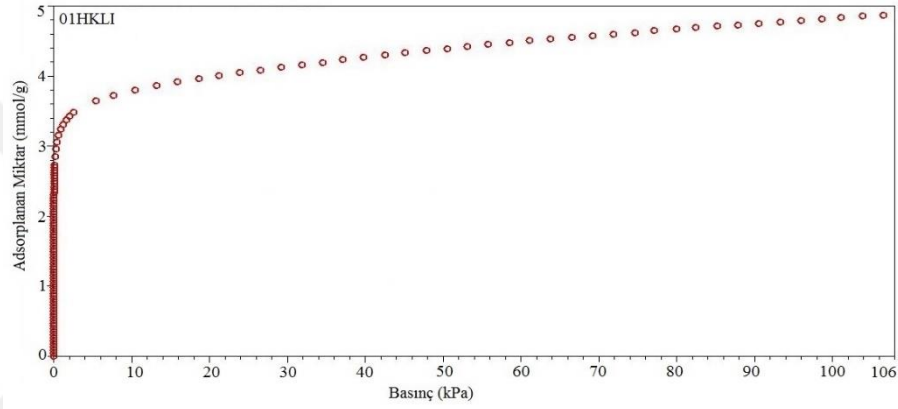
Şekil 6.26. MgKLI numunesine ait NH_3 adsorpsiyon izotermi



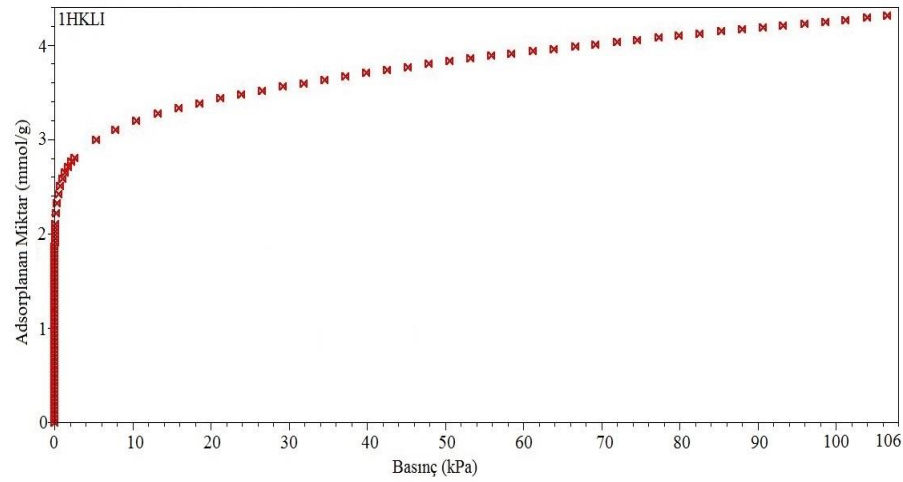
Şekil 6.27. CaKLI numunesine ait NH_3 adsorpsiyon izotermi



Şekil 6.28. AgKLI numunesine ait NH_3 adsorpsiyon izotermi



Şekil 6.29. 01HKLI numunesine ait NH_3 adsorpsiyon izotermi



Şekil 6.30. 1HKLI numunesine ait NH_3 adsorpsiyon izotermi

Doğal ve modifiye formlar arasında en yüksek NH_3 adsorpsiyon kapasitesinin 5,372 mmol/g ile MgKLI numunesine ait olduğu belirlenmiştir (Tablo 6.10).

Tüm formların NH_3 adsorplama miktarları, MgKLI>CaKLI>NaKLI>01HKLI>DKLI>AgKLI>1HKLI>KKLI şeklinde sıralanmaktadır.

Tablo 6.10. Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin NH_3 adsorplama kapasiteleri

Numune	NH_3 adsorplama kapasitesi (mmol/g) (25°C ve 106 kPa)
DKLI	4,840
NaKLI	4,947
KKLI	3,823
MgKLI	5,372
CaKLI	5,159
AgKLI	4,708
01HKLI	4,875
1HKLI	4,312

Modifiye formlar arasında en az adsorplama kapasitesinin KKLI numunesine ait olduğu belirlenmiştir. Klinoptilolit 2 boyutlu bir yapıya sahiptir ve bu yapı kanal boyutları A kanalı için, 4,4 x 7,2 Å, B kanalı için 4,7 x 4,1 Å ve C kanalı için 4,0 x 5,5 Å şeklindedir.

NH_3 boyutu 3,62 Å olduğu için bu kanallardan rahatça geçebilir. Amonyak gaz adsorpsiyonu, klinoptilolit içerisinde bulunan katyonların tipine, sayısına ve konumuna bağlıdır. Gaz molekülleri, klinoptilolite a- ve c- eksenleri boyunca kesişen bir grup kanalı ile nüfuz etmektedir. Kanalların her bir tabakası, dörtyüzlü çatının yoğun bir gaz geçirmeyen tabakası ile ayrılmıştır yani b- ekseni boyunca gaz akışı olmamaktadır. Gaz moleküllerinin difüzyonu üzerinde en etkili kanal konumları A/C ve B/C kanallarının kesiştikleri bölgelerde bulunan M(1) ve M(2) konumları Na^+ ve Ca^{+2} katyonlarıdır. NaKLI ve CaKLI numunelerinde modifiye sonrasında C kanalında bulunan K^+ katyonlarının kısmi olarak yapıdan uzaklaşmasıyla DKLI numunesine göre bu iki modifiye numunenin amonyak alım kapasitesi arttığı görülmektedir. Ayrıca gözenek tıkanıklığındaki azalmanın giderilmesiyle, amonyak gazının geçişinin kolaylaşması sonucuyla daha fazla amonyak adsorpsiyonu meydana gelmektedir.

10 halkalı A kanalında bulunan Mg^{+2} katyonlarının modifiye sonrasında yapıda sayısının artması ve iyon yarıçapının diğer değişebilir katyonlara göre daha az olması sebebiyle amonyak molekülünün difuze olması kolaylaşacağından MgKLI numunesinin amonyak adsorpsiyon kapasitesinin en fazla olduğu bulunmuştur.

C kanalında bulunan K^+ iyonları modifiye sonrasında C kanalını tamamen tıkayabilmekte ve sonuç olarakta amonyak gazının ilerlemesi tek hatta gerçekleşebilmektedir. Sonuç olarakta KKLI numumesinin NH_3 adsorplama kapasitesi en düşük olarak belirlenmiştir. Ayrıca K^+ iyon yarıçapı diğer değişebilir katyonlara göre yüksek olmasından dolayı kanallarda amonyak gazının rahatça ilerlemesini yavaşlatmaktadır. AgKLI ile modifikasyon sonrasında Ag^+ katyonlarının sebep olduğu gözeneklerin tıkanması sonucu AgKLI'nın DKLI'ya göre daha az amonyak adsorplamasına sebep olmaktadır. 0,1 M HCl asit ile modifiye sonrasında safsızlıkların yapıdan uzaklaşması sebebiyle az da olsa amonyak adsorpsiyon kapasitesini arttırmada etkili olduğu sonuçlardan görülmektedir.

1,0 M HCl asit ile modifiye sonrasında ise XRF, XRD ve FT-IR sonuçlarında görüldüğü gibi yapıdan Al atomlarının yapıdan uzaklaşmasıyla dealüminasyon sonucu klinoptilolit kısmi olarak bozulmaya başlaması ile amonyak adsorpsiyon kapasitesini DKLI'ya göre azaldığı 4,312 mmol/g olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Si/Al oranının değişmesi adsorpsiyon kapasitesini etkileyen diğer faktörler arasındadır. Literatürdeki bazı amonyak kapasiteleri Tablo 6.11'de verilmiştir.

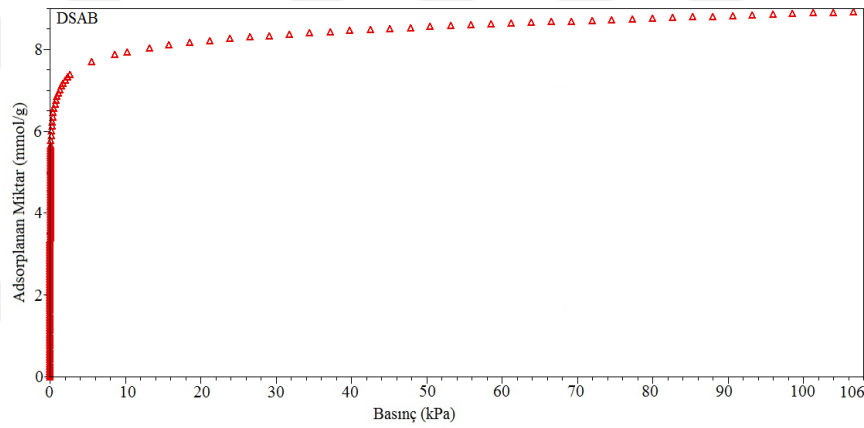
Tablo 6.11. *Literatürde yer alan bazı amonyak adsorpsiyon kapasiteleri*

Adsorban	Adsorpsiyon Kapasitesi	Referans
Klinoptilolit (Slovakya)	0,72 mmol/g (20 °C, 35 °C ve 50 °C)	[20]
Klinoptilolit (İran)	0,37 mmol/g (22 °C)	[9]
Zeolit (ABD)	0,23 mmol/g (25 °C)	[13]
Zeolit (Macaristan)	4,0 mmol/g (20 °C)	[14]
Zeolit (Sentetik)	5,904 mmol/g (25 °C)	[7]

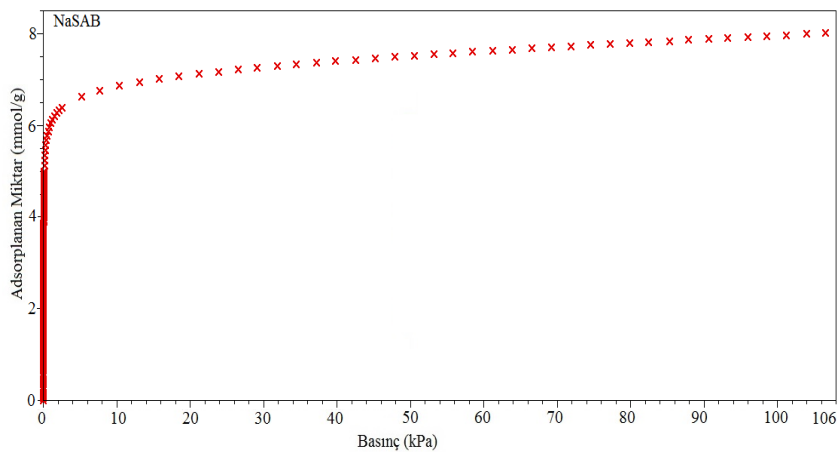
Literatürde yapılan farklı yörelere ait klinoptilolit numunelerinin amonyak adsorpsiyon kapasitelerinin 0,37-0,72 mmol/g aralığında değiştiği görülmektedir (Tablo 6.11). Tez çalışması kapsamında Gördes Yöresi'nden elde edilen doğal klinoptilolit için bu değer 4,840 mmol/g olarak bulunmuştur. Bu değer literatürde mevcut adsorplama kapasitelerine göre yüksek çıkmasının sebebi, doğal Gördes numunesindeki klinoptilolit oranının yaklaşık % 80-85 civarında olmasına, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının farklı olmasına, zeolit içerisindeki safsızlıklara ve katyon bileşimindeki farklılıklara atfedilebilir.

6.9. Doğal ve Modifiye Şabazit Numunelerinin NH_3 Adsorpsiyonu

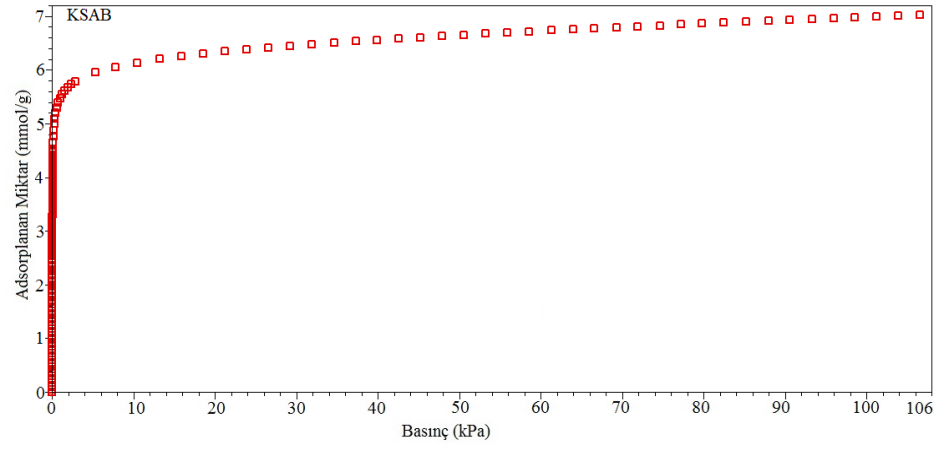
Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin NH_3 adsorpsiyon izotermi Şekil 6.31-6.38'de verilmiştir.



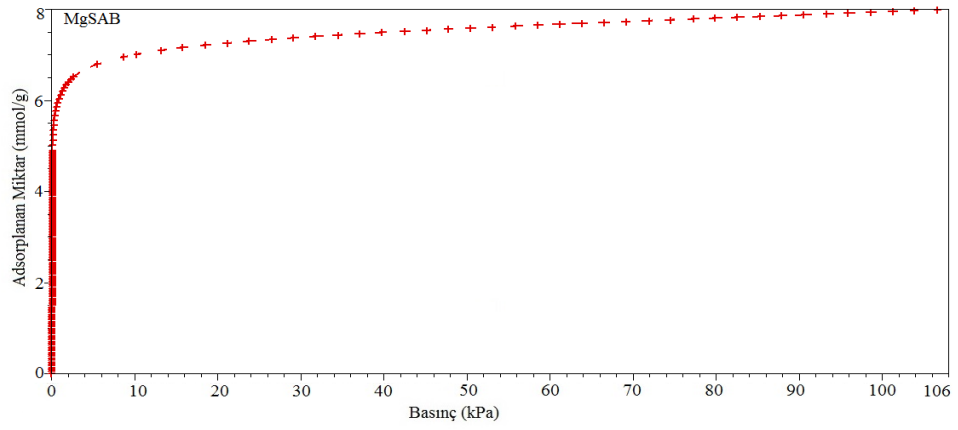
Şekil 6.31. DSAB numunesine ait NH_3 adsorpsiyon izotermi



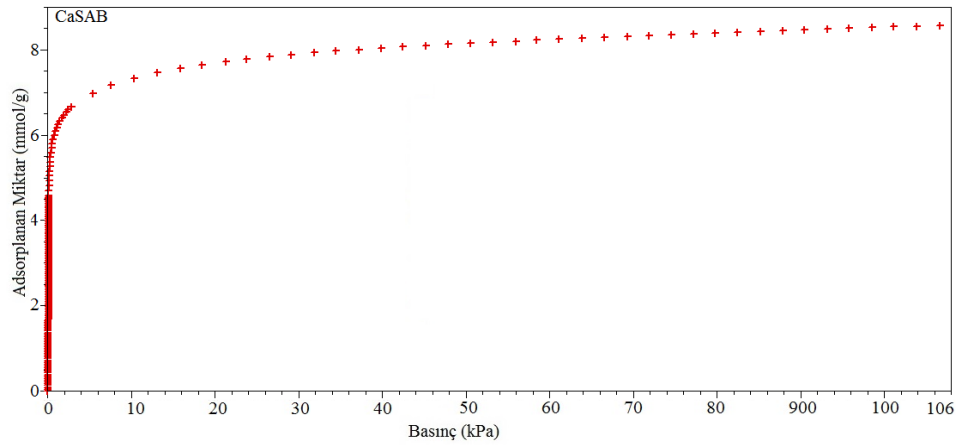
Şekil 6.32. NaSAB numunesine ait NH_3 adsorpsiyon izotermi



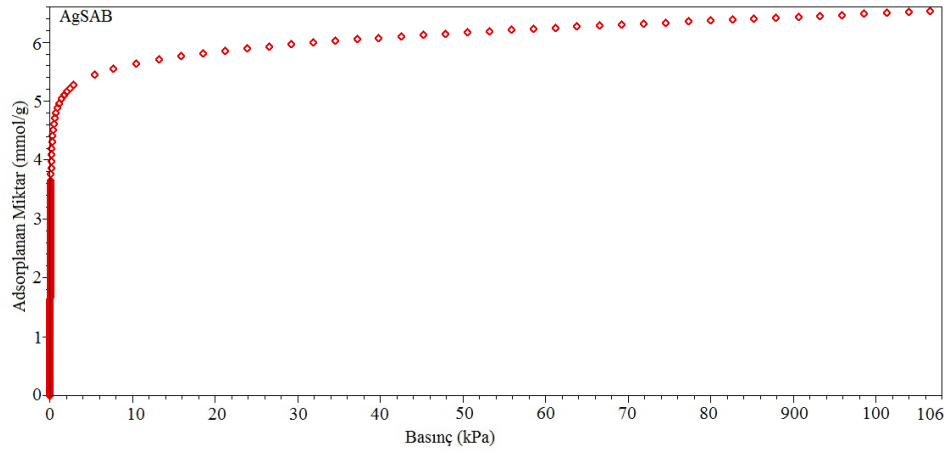
Şekil 6.33. KSAB numunesine ait NH_3 adsorpsiyon izotermi



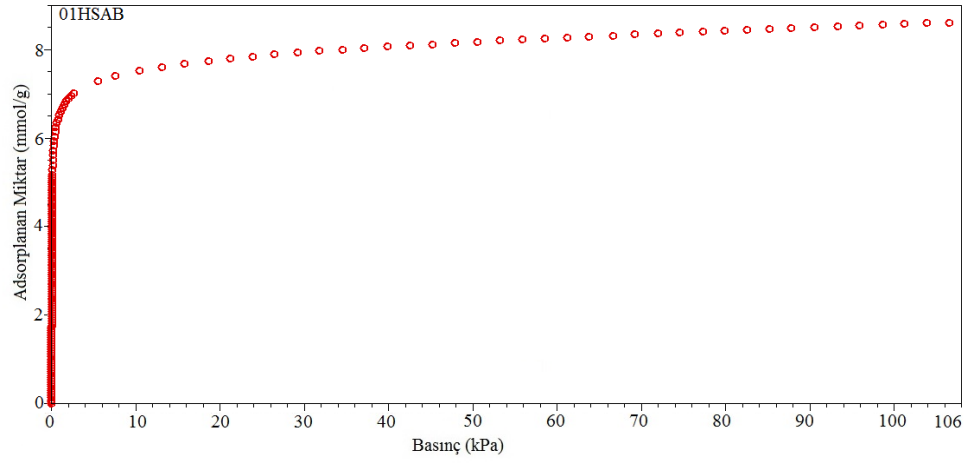
Şekil 6.34. MgSAB numunesine ait NH_3 adsorpsiyon izotermi



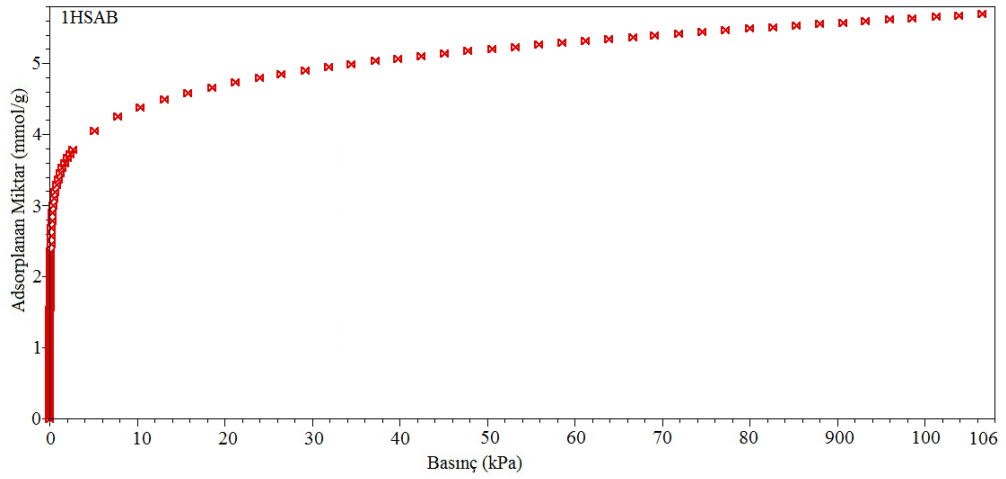
Şekil 6.35. CaSAB numunesine ait NH_3 adsorpsiyon izotermi



Şekil 6.36. AgSAB numunesine ait NH_3 adsorpsiyon izotermi



Şekil 6.37. 01HSAB numunesine ait NH_3 adsorpsiyon izotermi



Şekil 6.38. 1HSAB numunesine ait NH_3 adsorpsiyon izotermi

Tablo 6.12'ye göre NH_3 adsorplama kapasitesi en yüksek 8,931 mmol/g ile DSAB numunesi olduğu belirlenmiştir. Şabazit numunelerinin NH_3 adsorpsiyon kapasitelerinin, DSAB>01HSAB>MgSAB>CaSAB>NaSAB>KSAB>AgSAB>1HSAB sırasında azalış gösterdiği tespit edilmiştir.

Tablo 6.12. Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin NH_3 adsorplama kapasiteleri

Numune	NH_3 adsorplama kapasitesi (mmol/g) (25°C ve 106 kPa)
DSAB	8,931
NaSAB	8,016
KSAB	7,039
MgSAB	8,373
CaSAB	8,134
AgSAB	6,531
01HSAB	8,622
1HSAB	5,699

Şabazit mineralinde, potasyum katyonu değişebilir katyon olarak büyük boyutlu olmasından dolayı şabazit yapısında gözenek tıkanmasına sebep olduğundan ötürü az önem teşkil etmektedir. Gözenek tıkanması sonucunda ise adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini etkileyeceğini belirtilmiştir [52].

KNO_3 ile yapılan modifiyede, K^+ katyonun boyutu diğer değişebilir katyonlardan daha büyük olduğu için bu konumda kısmi ya da tamamen tıkanma söz konusu olacağından NH_3 molekülünün 8-üyelî halka içerisinde hareketi kısıtlı hale gelmektedir ve sonuç olarak KSAB numunesinin NH_3 kapasitesinin doğal şabazite göre daha az miktarda olduğu görülmüştür. Ca^{+2} ve Mg^{+2} katyonlarının yoğunluğu, K^+ katyonlarının yoğunluğundan daha az olduğu için tıkanma etkisi daha az olmakta sonuç olarak MgSAB ve CaSAB'ın adsorplama kapasitesi KSAB'a göre daha fazla olduğu görülmektedir. Ag^+ genellikle CII konumunda yer alır. [52]. CII konumu 6-lı halkada bulunan 6 oksijeni atomu tarafından kaplanmakta ve bu yüzden kısmi olarak adsorban amonyak molekülleri bu konuma ulaşabilmektedir. Bu yüzden AgSAB ile yapılan modifiyenin amonyak adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır. Ayrıca, Ag^+ katyon geniş iyon yarıçapına (1,14 Å) sahip olması AgSAB'ın adsorpsiyon kapasitesinde etkin rol oynadığı düşünülmektedir [129].

Mg⁺² ve Ca⁺² katyonlarının elektrik alan (F) ve amonyağın kalıcı dipol moment (μ) arasındaki etkileşim ve alan gradyenti ($\vec{F}$) ve kuadrupol (Q) arasındaki etkileşim yüksek olmasından dolayı amonyak adsorpsiyon kapasitesinin diğer metal modifiye katyonlara göre fazla olduğu düşünülmektedir. Ayrıca XRF sonuçlarına göre Mg⁺² ve Ca⁺² katyonlarının yüzde olarak diğer katyonlara göre daha fazla bulunması MgSAB ve CaSAB numunelerinin modifiye sonrasında yapıdaki değişebilir katyonların yer değiştirmesi sonucu bu iki modifiyenin diğer metal modifiye katyonlara göre daha fazla amonyak adsorpladığı belirlenmiştir. Ayrıca bu iki katyonun yarıçap büyüklüğü, potasyum ve gümüş katyonlarından küçük olması, amonyağın şabazit minerali içerisinde kolayca difuze olmasını sağladığı için MgSAB ve CaSAB numunelerinin amonyak adsorpsiyon kapasitesi diğer metal modifiye şabazitlere göre daha yüksek bulunmuştur. Ayrıca amonyak molekülünün güçlü kalıcı dipol ve zayıf kuadropole sahip olması adsorpsiyon sürecini etkileyen faktörler arasındadır.

1,0 M HCl ile modifiye sonrasında şabazit mineralinin yapısında ciddi olarak deformasyonların meydana gelmesi sebebiyle amonyak adsorpsiyon kapasitesinin doğal şabazite göre ciddi oranda düştüğü belirlenmiştir. Şabazit minerali ile amonyak arasındaki elektrostatik ve zayıf etkileşmenin modifikasyon sonrasında değişmesi adsorpsiyon alımını ciddi şekilde etkilemektedir.

1HSAB modifiyesinin XRF, XRD ve FT-IR analizlerinden görüldüğü gibi yapının kısmi olarak bozulması bu modifiye numunenin amonyak alımının en az olmasının sebepleri arasındadır. Ayrıca dealüminasyon etkisi, Si/Al oranının değişmesi adsorpsiyon sürecini değiştiren etmenler arasında yer almaktadır. Tüm doğal ve modifiye zeolit numunelerinin amonyak adsorpsiyonu sonrası FT-IR spektrumları ve dalga sayıları Ekler kısmında verilmiştir.

7. SONUÇ

Bu tez çalışmasında, klinoptilolit numunesi (DKLI) Gördes Yöresi'nden, doğal Şabazit (DSAB) numunesi ise Ankara-Bala Yöresi'nden elde edilmiştir. Her iki zeolit numuneleri öğütülmüş ve 63 µm'den küçük boyut elde etmek amacıyla elenmiştir. Her iki zeolit formu için metal nitrat tuzları ve asit modifiye işlemleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen numunelerin BET yüzey alanları, mikrogözenek hacimleri, mikrogözenek alanları, toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapları bulunmuştur. Ayrıca, doğal ve modifiye zeolit numunelerinin karakterizasyonu; XRD, XRF ve FT-IR spektroskopisiyle gerçekleştirilmiştir. Numunelerin termal özellikleri TG/DTA ile belirlenmiştir. Tüm zeolit numunelerinin NH₃ adsorpsiyon işlemleri 25 °C'de 3Flex-Micromeritics volumetrik adsorpsiyon cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Doğal ve modifiye klinoptilolit ve şabazit türü zeolitlerin XRF analizi sonucu elde edilen kimyasal yüzde bileşen oranları incelendiğinde, ilgili metal nitrat (NaNO₃, KNO₃, CaNO₃, MgNO₃, AgNO₃) çözeltileriyle iyon değişimi sonrasında beklenen katkılamamanın yapı içerisinde gerçekleştiği belirlenmiştir. Elde edilen XRF sonuçlarında, her iki zeolit numunesi için çift değerlikli katyonlarla modifiye işleminin tek değerlikli katyonlarla modifiye işlemine kıyasla daha fazla kızdırma kaybına yol açtığı bulunmuştur. Literatürdeki değerlere uygun olarak elde edilen bu sonuç, numunenin katyon içeriğinin mineralin yapısını ve kızdırma kaybı değerini önemli ölçüde etkilediğini göstermektedir.

Her iki zeolit numunesinin XRD desenleri incelendiğinde metal tuzları ve asit çözeltileri ile modifiye işleminin XRF sonuçlarına destekler şekilde mineral yapılarında önemli bazı değişikliklere yol açtığı belirlenmiştir. Metal tuzları arasında AgNO₃ çözeltisi ile yapılan iyon değişimi her iki zeolit numunesinin XRD deseninde önemli değişikliklere yol açmış ve pik şiddetleri büyük ölçüde azalma göstermiştir. Asit çözeltileri ile modifiye işlemi sonrası artan konsantrasyonla doğru orantılı olarak her iki zeolit numunesinin yapılarında meydana gelen bozulma, hem pik şiddetlerinin azalması hem de doğal formlara kıyasla 20-30° 2θ aralığında meydana gelen taban çizgisi (baseline) farkıyla tespit edilmiştir.

Doğal ve modifiye zeolit numuneleri için elde edilen TGA-DTA eğrileri birbirine benzemektedir. Tüm numunelerin TG eğrileri, değişebilir katyonların boyutundaki farklılıklarla, değişen su kaybı göstermiştir. Metal katyonlarıyla yapılan klinoptilolit modifiyelerde özellikle Na^+ ve Mg^{+2} ile iyon değiştirilen klinoptilolit numuneleri, daha yüksek pik sıcaklıklarına sahiptir. Bu katyonlar, çift ve tek değerlikli katyonlar arasında daha küçük iyonik yarıçapa sahiptir. Zeolit su kaybı, çift değerlikli katyonlarla modifiye edilen zeolit numunelerinde daha fazladır.

Doğal şabazit ve modifiye şabazit numunelerinin DTA eğrileri incelendiğinde 3 temel aşamanın gerçekleşmiş olduğu gözlenmektedir. Şabazit numunesinin termal karakterizasyonu incelendiğinde, su moleküllerinin yapıdan (nem vb.) uzaklaşması (1. aşama), yapısal değişim ve amorf su geçişler (2. aşama) ve yapı iskeletinin bozulması (3. aşama) aşamaları olmak üzere genelde 3 temel aşamanın gerçekleştiği deney sonuçlarından görülmüştür. Şabazit numuneleri için termogravimetri analizleri ele alındığında, asit kontrasyonunun oranı artıkça numunelerdeki kütle kaybının azaldığı görülmektedir. DSAB numunesine ait toplam yüzde kayıp 15,17 iken 01HSAB numunesinde 14,46 ve 1HSAB numunesinde ise bu oran 13,01 olarak belirlenmiştir. Asit konsantrasyonu ile kütle kaybı arasında ters orantı olduğu belirlenmiştir. Her iki zeolit numunesinin FT-IR spektrumları incelendiğinde metal tuzları ve asit çözeltileri ile modifiye işleminin TG-DTA sonuçlarına destekler şekilde olduğu belirlenmiştir.

Doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerinin FT-IR spektrumları ele alındığında $3631 - 3435 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler Si-O(H)-Al ve Si-OH grubuna aittir ve 1638 cm^{-1} civarında gelen pik ise suya ait bükülme titreşimidir. 1661 cm^{-1} ve $3400-3630 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen titreşim pikleri şabazit numunesinde suyun varlığının göstergesidir. 1661 cm^{-1} 'de işaretlenen pik suyun bükülme titreşimine aitken $3400-3630 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikler OH gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

1,0 M HCl ile modifiye edilmiş klinoptilolit modifiye numunesinde dealüminasyon etkisi 1053 cm^{-1} civarında gelen pikin 1084 cm^{-1} kaymasıyla gözlenmiştir. Yapıdan alüminyumun uzaklaşması XRF sonuçlarıyla da desteklenmiştir. Al_2O_3 yüzde bileşimi doğal klinoptilolitte %12,850 iken 1HKLI numunesinde bu oran %8,219 olarak bulunmuştur. Ayrıca yapıdan Al^{+3} katyonlarının kaybindan dolayı dalga sayısının yüksek değerlere kaymasına sebep olabilmektedir.

Şabazit numunesinin başlıca yapısını oluşturan iç titreşimler SiO_4 ve AlO_4 tetrahedral yapısından meydana gelmektedir. Si-O-Si ve Si-O-Al bağlarında gözlenen pikler 1038, 749 ve 730 cm^{-1} 'de işaretlenmişlerdir. Şabazit numunesinin asit ile modifikasyonu sonucunda 1038 cm^{-1} 'de meydana gelen pik 1045 ve 1085 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Klinoptilolit numunesinde olduğu gibi 1,0 M HCl ile yapılan modifiye işlemi sonrasında yapıdan alüminyumların uzaklaşmasıyla şabazit numunesinde yapının bozulmaya başladığı bu kayma ile ve XRF sonuçlarıyla doğrulanmıştır. Ayrıca Si(Al)-O gerilme piki doğal şabazit numunesinde 749 cm^{-1} 'de gözlenmekteyken bu pik 1HSAB numunesinde 797 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Yapıdaki Al^{+3} katyonlarının azalması dalga sayısının yüksek değerlere kaymasına sebep olabilmektedir. Diğer Si(Al)-O bağlarına ait titreşim ise 1HSAB numunesinde gözlenmemiştir.

Doğal ve modifiye klinoptilolit formlar arasında NH_3 adsorpsiyon kapasitesinin 5,372 mmol/g ile MgKLI'ye ait olduğu belirlenmiştir. Tüm klinoptilolit formların NH_3 adsorplama miktarları MgKLI>CaKLI>NaKLI>01HKLI>DKLI>AgKLI>1HKLI>KKLI sırasında azalma göstermiştir.

Doğal ve modifiye şabazit numunelerinin içerisinde en yüksek NH_3 adsorpsiyon adsorplama kapasitesi en yüksek 8,931 mmol/g ile DSAB numunesine ait olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, NH_3 adsorpsiyon kapasitesi DSAB>01HSAB>MgSAB>CaSAB>NaSAB>KSAB>AgSAB>1HSAB şeklinde belirlenmiştir. Sonuç olarak, tüm klinoptilolit numunelerine kıyasla doğal ve modifiye şabazit numunelerinin amonyak adsorpsiyon kapasitelerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum, şabazit mineralinin 3 boyutlu yapıya sahip olmasına, şabazit içerisindeki bulunan katyonların konumlarına ve $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranındaki farklılığa atfedilebilir. Ayrıca, tüm doğal ve modifiye şabazit numunelerinde BET yüzey alanının, mikrogözenek hacminin, mikro gözenek alanının ve toplam gözenek hacminin, klinoptilolit numunelerine göre daha yüksek değerlere sahip olması da NH_3 adsorpsiyon adsorplama kapasitesine etki eden diğer önemli bir faktör olarak düşünülebilir.

Ülkemizde rezervleri bol miktarda olan klinoptilolit ve şabazit numuneleri, farklı asit türevleri ve metal katyonlarıyla modifiye edilerek, amonyak adsorpsiyon kapasiteleri kıyaslanabilir.

Kümes içerisinde bulunan amonyak gazı hem canlılara zararlı olduğu için hem de verimi düşürdüğü için ortamdaki amonyağın azaltılması amacıyla doğal ve modifiye zeolit numuneleri kullanılabilir. Akvaryumlarda kullanılan zeolitlere alternatif olarak adsorbe kapasitesi en yüksek olan doğal ve modifiye zeolit türü belirlenebilir.

Tez kapsamında çalışılan zeolit numuneleri, bilgisayar programları kullanılarak teorik hesaplamalar yaparak zeolitin yapısı ve adsorpsiyon süreci açıklanabilir deneysel olarak elde edilen veriler ile karşılaştırma yapılabilir. Gümüşün temizleyici ve antibakteriyel özellikte olmasından dolayı AgKLI ve AgSAB numunelerinin bu amaçlı kullanılıp kullanılmayacağına yönelik testler yapılabilir.

Bu çalışma, farklı sıcaklık veya saat aralıklarında deneyler yapılarak, degaz süresi ve saati değiştirilerek gerçekleştirilebilir. Ayrıca metal modifiye işlemine alternatif olacak şekilde organo-zeolit modifiyesi yapılabilir. Bu modifiye işleminin amonyak gaz adsorpsiyon sürecine etkisi karşılaştırılarak en uygun modifiye işleminin hangisi olduğu bulunabilir.

KAYNAKÇA

- [1] Barrer, R.M. (1982). *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, London: Academic Press.
- [2] Pang, X.W., Yu, X. Huo.Q., Chen, C. (1978). *Zeolite Molecular Sieves. Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials – Synthesis and Structure*, Dalian Institute of Chemical Physics, Beijing: Chinese Academy of Sciences.
- [3] Mumpton, F.A., (1977). *Natural Zeolites, in Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*, Mineralogical Society of America.
- [4] Erdin, E. (2005). Koku Kirlenmesi ve Biyolojik Olarak Atıkgaz Arıtılması. Çevre Mühendisliği, Dokuz Eylül Üniversitesi.
<http://web.deu.edu.tr/erdin/pubs/doc43.htm> (Erişim Tarihi: 03.01.2018)
- [5] Issley, S., Lockwood, J. and Lang, E.S. (2007). Ammonia Toxicity, *eMedecine Journal*, <http://emedicine.medscape.com/article/820298-overview>, Canada (Erişim Tarihi: 20.05.2017)
- [6] İlhan, A.İ. Dündar C., Öz Nezahat, Kılınç H., Hava Kirliliği ve Asit Yağmurlarının Çevre ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri,
<https://www.mgm.gov.tr/FILES/genel/kitaplar/webhaker.pdf> (Erişim Tarihi: 23.01.2018)
- [7] Helminen, J., Helenius J. and Paatero, E. (2001). Adsorption equilibria of ammonia gas on inorganic and organic sorbents at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, 46, 391–399.
- [8] Wang, Z.M. and Kanoh, H. (2001). Comparison of gaseous molecular adsorption properties of microporous manganese oxides and crystalline aluminosilicates, *J Coll. ISC*, 236(1), 194-196.
- [9] Asilian, H., Mortazavi, SB., Kazemian, H., Phaghihzadeh, S., Shahtaheri, S. and Salem, M. (2004). Removal of Ammonia from air, using Three Iranian w Zeolites. *Iraninan J Publ Health*. 33(1), 45-51.
- [10] Benco, L. And Tunega, D. (2009). Adsorption of H₂O, NH₃ and C₆H₆ on alkali metal cations in internal surface of mordenite and in external surface of smectite: a DFT study, *Phys. Chem. Miner.* 36, 281-290.
- [11] Saha, D. and Deng S. (2010). Adsorption Equilibrium and Kinetics of CO₂, CH₄, N₂O and NH₃ on Ordered, Mesoporous Carbon”, *J. Colloid Interface Sci.*, 345, 402-409.
- [12] Caputo, D., De Gennaro, B., Liguori, B., Pansini M. and Colella, C. (2001). Adsorption properties of clinoptilolite-rich tuff from Thrace, NE Greece”, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 140, 121-129.
- [13] Hayhurst, D.T. (1980). Gas adsorption by some natural zeolites”, *Chem. Eng. Commun.*, 4, 729-735.

- [14] Kallo, D., Papp, J. and Valyon, J. (1982). Adsorption and catalytic properties of sedimentary clinoptilolite and mordenite from the Tokaj Hills, Hungary”, *Zeolites*, 2, 13-16.
- [15] Göltl, F. and Hafner, J. (2013). Modelling the adsorption of short alkanes in protonated chabazite: The impact of dispersion forces and temperature, *Micro. and Meso. Mater.*, 166, 176-184.
- [16] Gholamreza, M., Sadegh, T., Mehrdad F. and Robabeh M.S. (2011). The investigation of mechanism, kinetic and isotherm of ammonia and humic acid co-adsorption onto natural zeolite” *Chem. Eng. J.* 171, 1159-1169.
- [17] Krishnani K.K. (2012). Bactericidal and ammonia removal activity of silver ion-exchanged zeolit, *Bioresource Tech.* 117, 86-91.
- [18] Azhar A.H. (2010). Comparision study of ammonia and COD adsorption on zeolite, activated carbon and composite materials in landfill leachate treatment, *Desalination*, 262, 31-35.
- [19] Rahmani A.R. (2004). Investigation of ammonia removal from polluted waters by Clinoptilolite Zeolite, *Int. J Env. Sci Tech.* Vol.1 No:2, 125-133.
- [20] Karel C. (2006). Removal of ammonia from waste air streams with clinoptilolite tuff in its natural and treated forms, *Adsorption* (2006), 12:219-226.
- [21] <https://tr.wikipedia.org/wiki/Amonyak> (Erişim Tarihi: 27.02.2016)
- [22] Atalay, M. (2012). Organik Kimya, *Ders Notları*, Ankara.
- [23] Chetner, S. and Sasaki, D. (2001) *Agricultural air emission inventory for alberta and literature review*, Intensive Livestock Operations Working Group.
- [24] Twitchen, D. and Eddy, F. B. (1995). Sublethal Effects of Ammonia on Freshwater Fish. Sublethal and Chronic Effects of Pollutants on Freshwater Fishes. USA:FAO, Chapter 12, P. 211-229.
- [25] Benli A.S.K. (2006). *Sublethal amonyak konsantrasyonlarının Tilapia (Oreochromis niloticus) ve Sazan (Cyprinus carpio) Balıklarında Büyüme ve kan parametreleri ile dokulara etkisi*, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [26] Miladinovic, N., Weatherley, L.R., Lopez-Ruiz, J.L. (2004). Ammonia removal from saline wastewater by ion exchange. *Kluwer Academic Publishers.* 4 169–177.
- [27] Tchobanoglous, G., Schroeder, E. D. (1985). Water Quality, New York: Addison Wesley.
- [28] GrootKoerkamp, P. W. G. (1998) Concentrations and emissions of ammonia in livestock buildings in Northern Europe, *J.Agriculture Engineering Research*, 70, P. 79-95.

- [29] Kılıç, İ., ve Şimşek, E., (2009). Hayvan barınaklarından kaynaklanan gaz emisyonları ve çevresel etkileri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fak. Derg.* Cilt 14, Sayı 2
- [30] Atılğan, A. (2010). Etlik piliç kümesinde kış döneminde amonyak gaz düzeyinin vakum sistemi ile azaltılması, *Kafkas Üniversitesi Vet. Fak. Derg.* 16(2): 257-262.
- [31] Homiden, A., Robertson, J.F. and Petchey, A.M. (1997). Effect of temperature, litter and light intensity on ammonia and dust production and broiler performance. *Br Poult Sci*, 38, 5-6.
- [32] Kristensen, H.H. and Wathes, C.M. (2000). Ammonia and Poultry Welfare : A Review. *World's Poultry Science Journal*. Vol. 56. P. 235– 245.
- [33] Gülşen, E. (2009) *Kümes ortamında amonyak gazının oluşumu ve çevreye yayılımı*, Yüksek Lisans Tezi. Adana: Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [34] Weber, W. J. (1972). Phsicochemical Processes for Water Quality Control, *John Wiley & Sons, Inc., Canada*,
- [35] Rouquerol, F., Rouquerol, J., and Sing, K. (1999). Adsorption by powders and porous solids; principles; methodology and applications. London: *Academic Press*.
- [36] Smith, J.M. (1981). *Chemical Engineering Kinetics*. London: McGraw-Hill.
- [37] Cebe, M. (1987). *Fizikokimya kitabı*. Bursa: *Uludağ Üniversitesi Basımevi*.
- [38] Atkins, P.W. (1998). Physical Chemistry, *Fizikokimya* (Çev: S. Yıldız, H.Yılmaz ve E. Kılıç), Ankara: Bilim Yayıncılık.
- [39] Sarıkaya, Y. (2000). *Fizikokimya* (3.baskı), Ankara: Gazi Kitabevi.
- [40] Roque, M.R. (2000). Complementary approach to the volume filling theory of adsorption in zeolites, *Micro. and Meso. Mater.*, 41, 227-240.
- [41] Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscuo, L., Pierotti, R.A., Rouqeral, J., Siemienieeska, T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.*, 57, 4, 603-610.
- [42] Şengül, F. ve Küçükgül, E.Y. (1967). *Çevre mühendisliğinde fiziksel ve kimyasal temel işlemler ve süreçler*, Çevre Mühendisliği Bölümü, İzmir: D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi.
- [43] Özcan, A.S. (2010). *Fizikokimya kitabı*, Eskişehir: Anadolu Üniversitesi Yayınları.

- [44] Alver, E.B. (2010). *Bazı yöresel doğal adsorbanların karakterizasyonu ve SO₂ Gaz Adsorpsiyonunun İncelenmesi*, Doktora Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [45] Gottardi G., Galli E. (1985). *Natural Zeolites*. Berlin: Springer.
- [46] Aslan, M., *Membran Teknolojileri*, Ankara, 2016.
- [47] Armbruster, T., Gunter, M.E. (2001). Crystal structures of Natural zeolites', *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45(1), 1-67.
- [48] Okay, A.C. (1967). *Mineral Bilim Ders Kitabı*, İstanbul Üniversitesi, Fen Fakültesi.
- [49] Roberts, R.A., Sing K.S.W., ve Tripathi, V. (1987). Adsorption of nitrogen and neopentane vapor by microporous carbons, *Langmuir*, 3, 331-335.
- [50] Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., ve Thommes, M. (2006). Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density. Netherlands: Springer.
- [51] Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E. (1938). *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 309-319.
- [52] Yang, R.T. (2003). *Adsorbents Fundamentals and Applications*, Kanada: A John Wiley & Sons, Inc.
- [53] Baerlocher, Ch., McCusker, L.B., Olson, D.H. (2007). *Atlas of Zeolite Framework Types*, Elsevier.
- [54] Xu, R. Vd. (2007). *Chemistry of zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, China: John Wiles & Sons Ltd.
- [55] Flanigen, E.M. (1977). *Crystal structure and chemistry of natural zeolites, Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*. (Ed: Mumpton, F.A.).
- [56] Soylu, M. and Gökkuş, Ö. (2017). Türkiye'deki Doğal zeolitler ve iyon değişimi uygulamaları, *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*.
- [57] Meier, W., Olson, D. D., Baerlocher, C. (1996). *Atlas of Zeolite Structure Types*, Zeolites, 17(1-2), 1-229.
- [58] Breck, D.W. (1984). *Zeolite Molecular Sieves*, Newyork: Wiley-Interscience Publication.
- [59] Deer, W.A. and Zussman, J. (2004). Framework Silicates: Silica Minerals, Feldspathoids and Zeolites, *Rock-Forming Minerals*, 68 (5), 831-832.
- [60] Armbruster, T. And Gunter M.E. (2001). Natural zeolites: occurrence, properties, applications, In: Bish DL, Ming DW, editors, *Reviews in mineralogy*

and geochemistry. Washington: *Mineralogical Society of America*; 1-57.(Ed: Bish, D.L. and Ming, D.W.)

- [61] <http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Chabazite/Chabazite.html> (Erişim tarihi: 22.05.2015)
- [62] Ruthven, D. M. (1984). *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Newyork: John Wiley & Sons.
- [63] Koningsveld, H.V. (2007). *Compendium of zeolite framework types, Building schemes and type characteristics*, Elsevier.
- [64] Calligaris, M. and Nordin, G. (1982). *Zeolites*, 2, 200.
- [65] Cejka, J., Van, B.H., Corma, A., Schüth, F. (2007). *Introduction to Zeolite Science and Practice*, The Netherlands: Elsevier.
- [66] Alberti, A., Galli, E., Vezzalini, G., Passaglia, E., Zanazzi, P.F. (1982). Position of cations and water molecules in hydrated chabazite. Natural and Na-, Ca-, Sr- and K-exchanged chabazites, *Zeolites*, 303-309.
- [67] Saxton, C.G., Kruth, A., Castro, M., Wright, P.A. and Howe, R.F. (2010). Xenon adsorption in synthetic chabazite zeolites, *Micro. and Meso. Mater.*, 129, 68-73.
- [68] Mortier, W.J., Pluth, J.J. and Smith, J.V. (1977). Positions of cations and molecules in zeolites with the chabazite framework. I. Dehydrated Ca-exchanged chabazite. *Mater.Res. Bull.* 12, 97-102.
- [69] Du, T., Che, S., Liu, L. And Fang, X. (2017). Preparation of zinc chabazite (ZnCHA) for CO₂ capture, *Res Chem Intermed*, 43:1783-1792.
- [70] Torres, F.J., Civalieri, B. and Terentyev A. (2007). Theoretical study of Molecular hydrogen adsorption in Mg-exchanged chabazite. *Journal of Physical Chemistry C*. 111, 1871-1873.
- [71] Christie, T., Brathwaite, B. and Thopson, B. (2002). Mineral Commodity report 23-zeolite, *New Zealand Mining*, 31, 16-24.
- [72] şahin, M.B. (2013). şabazit Doğadan Bir Zeolit, *Madencilik-Türkiye Dergisi*.
- [73] şahin, M.B. (2007). Orta Anadolu'da Belirlenen Önemli Bir şabazit Oluşumu Ve Mineralojik Özellikleri. *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*. Sayı 135, 31-44.
- [74] şahin, M.B. ve Üstün, H. (2012). Ankara-Bala-Akvirançarsak Köyü şabazit (chabazite) Sahası (AR:20054708; ER:3068483) Maden Jeolojisi Raporu. *Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Rapor No: 11543*
- [75] <http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Clinoptilolite/clinoptilolite.htm> (Erişim tarihi: 22.05.2016)

- [76] Boles, J.R. (1972). Composition, general, optical properties, cell dimensions and thermal stability of some heulandite group zeolites, *Am. Miner.*, 57, 1463-1493.
- [77] Margeta, K. And Logar, N.Z. (2013). Natural Zeolites in Water Treatment how effective is their use, *Intech*.
- [78] Dyer, A. (1988), *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, Printed and bound in Great Britain by Bath Pres, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 149.
- [79] Ackley, M., Giese W., Yang, R.F. (1992). *R.T. Zeolites*, 1992; 12, 780.
- [80] Ersoy, B. (2000), Klinoptilolit (Doğal Zeolit) Özellikleri, Kullanım alanları ve Türkiye Açısından önemi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*.
- [81] Ersöz, A. (2010), *Aletli Analiz*, Eskişehir: Anadolu Üniversitesi Yayınları.
- [82] Cullity, B.D. (1966). *X-ışınları difraksiyonu kitabı*, (Çev: A. Sümer). İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası.
- [83] Yıldız, A. (1997). *Enstrümental Analiz Yöntemler*. Ankara: Hacettepe Üniversitesi Yayınları.
- [84] Gündüz, T. (2002). *Enstrümental Analiz*, Ankara: Gazi Kitabevi.
- [85] Skoog, D.A., Holler, F. J. ve ark. (1999). *Enstrümental Analiz İlkeleri*, (Çev. Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H.) İstanbul: Bilim Yayıncılık.
- [86] Gans, P. (1971). *Vibrating molecules*, Chapman and Hall, London, 33, 57-84.
- [87] Rao, C. (1963). *Chemical application of infrared spectroscopy*, Newyork: Academic press Inc.
- [88] Gülcan, M. (2012). *Anorganik kimyada spektroskopik yöntemler*. Van: Yüzüncü Yıl Üniversitesi.
- [89] Bish, D.L. (1998). *Effects of composition on the dehydration behavior of clinoptilolite and heulandite*”. Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites. (Ed: Kallo, D. ve Sherry, H.S.) Akademiai Kiado, Budapest: pp. 565-576.
- [90] Mozgawa, W. (2000). The influence of some heavy metals cations on the FTIR spectra of zeolites, *J. Mol. Struc.*, 555, 299-304.
- [91] Mozgawa, W. (2001). FT-IR studies of zeolites from different structural groups, *Chemik*, 65, 7, 667-764.
- [92] Ming, D.W., Dixon, J.B. (1987). Quantitative determination of clinoptilolite in soils by a cation-exchange capacity method, *Clays Clay Miner.*, 35, 463– 468.

- [93] Alver, B.E., (2013). A comparative adsorption study of C₂H₄ and SO₂ on clinoptilolite-rich tuff: Effect of acid treatment, *J. of Hazardous Materials*, 262, 627-633.
- [94] Kesraoul-Ouki, S. (1993). Effects of Conditioning and Treatment of chabazite and clinoptilolite prior to lead and cadmium removal, *Environ. Sci. Technol.* 27, 1108-1116.
- [95] Sakızcı M., ve Alver, B.E., (2017). Effect of salt modification thermal behavior, immersion heats and methane adsorption Properties of chabazite tuff, *J Therm Anal Calorim.* 129; 441-449.
- [96] Korkuna, O., Lebeda, R., Skubiszewska-Zieba, J., Vrublevska T., Gunko, V.M. and Ryczkowski, J. (2006). Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite, *Micro. and Meso. Mater.*, 87,243-254.
- [97] Petrov, O.E. (1995). In *Natural Zeolites*, 93 Ming, D.W., Mumpton, F.A, Brockport, NY, USA, p.271.
- [98] Esenli, F., Sirkecioğlu, F. (2005), The relationship between zeolite (heulandite-clinoptilolite) content and the ammonium-exchange capacity of pyroclastic rocks in Gördes, Turkey, *Clay Miner.* 40(4).
- [99] Arcoya, A. (1994). Physicochemical and catalytic Properties of a modified natural clinoptilolite, *Clay Miner.* 29(1), 123-131.
- [100] Salvestrini, S. S. (2010). Atrazine adsorption by acid activated zeolite-rich tuffs., *Appl. Clay Sci.* 49, 330-335.
- [101] Passaglia, E. (1970), The crystal chemistry of chabazites. *Am Mineral*, 55: 1278-301.
- [102] Özpınar, Y. (2013). Zeolites in mafic pyroclastic rocks from the Sandıklı-Afyonkarahisar Region, Turkey, *Clays and Clay Minerals*. 61, 177-192.
- [103] Mozgawa, W. and Bajda, T. (2006). Application of vibrational spectra in the studies of cation sorption on zeolites, *J. Mol. Struct.*, 792-793, 170-175.
- [104] Pechar, F. and Mozgawa, W. (1993). *Vib. Spectrosc.*, 5, 75.
- [105] Lippens, B. C., De Boer, J. H. (1965). *J. Catal.*, 4, 319-323.
- [106] Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J.; Siemieniowska, T. (1985). *Pure Appl. Chem.*, 57, 603-619.

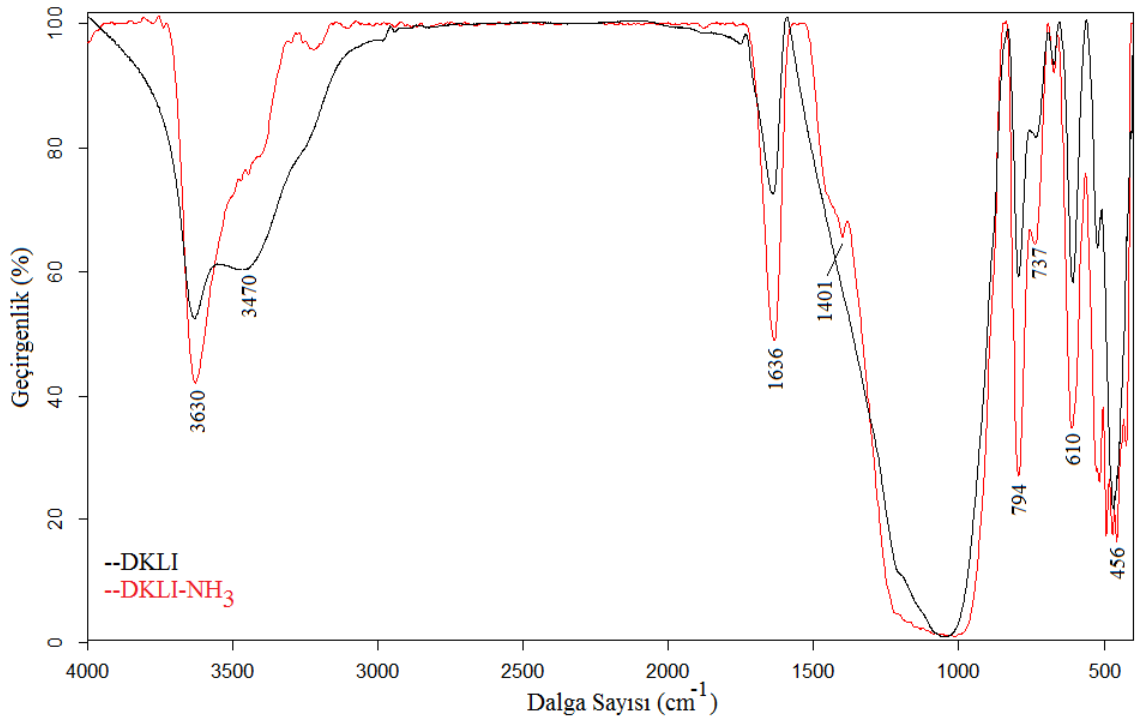
- [107] Basabe, Y.G. (2010). Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physicochemical characterization, *Micro. and Meso. Mater.*, 135, 187-196.
- [108] Lin, H., Liu, Q., Dong, Y., Chen, Y., Huo, H. (2013). Study on channel features and mechanism of clinoptilolite modified by LaCl_3 , *J. of Mater. Sci.*, Vol. 2, No.4.
- [109] Achley, M.W. and Yang, R.T. (1991). *AlChE J.* 37, 1645.
- [110] Barrer, R.M., Makki M.B (1964). Molecular sieve sorbents from clinoptilolite, *Can. J. Chem.* 42(6), 1481-1487.
- [111] Faghihian, H. (2008). Adsorption of nitrogen from natural gas by clinoptilolite, *J. Iran. Chem. Soc.*, Vol. 5, No 3, 394-399.
- [112] Smith, L.J. (2000). Site preferences in the mixed cation zeolite, Li, Na-Chabazite: a combined solid-state NMR and neutron diffraction study. *J. Am. Chem. Soc.*, 122:1700-8.
- [113] Papai, I. (1995). Modeling of N_2 and O_2 Adsorption in Zeolites, *J. Phys. Chem.* 99, 12925-12932.
- [114] Çakıcıoğlu, F. ve Ülkü, S. (2005). The effect of HCl treatment on water vapor adsorption characteristics of clinoptilolite rich natural zeolite. *Micro. and Meso. Mater.*, 77, 47-53.
- [115] De Man, A.J.M., Ueda, S., Annen, M.J., Davis. M.E., Van Santen. R.A. (1992). The stability and vibrational spectra of three-ring containing zeolitic silica polymorphs, *Zeolites*, Vol.12, Issue 7, 789-800.
- [116] Akdeniz, Y. and Ülkü, S. (2008). Thermal stability of Ag-exchanged clinoptilolite rich mineral, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 94, 703-710.
- [117] Aysan, H., Edebali, S., Özdemir, C., Karakaya, M.Ç., Karakaya, N. (2016). Use of chabazite, a naturally abundant zeolite, for the investigation of the adsorption kinetics and mechanism of methylene blue dye, *Micro. and Meso. Mater.* 235, 78-86.
- [118] Kong, M., Liu, Z., Voght, T., Lee, Y. (2016). Chabazite structures Li^+ , Na^+ , Ag^+ , K^+ NH_4^+ , Rb^+ and Cs^+ as extra-framework cations, *Micro. and Meso. Mater.* 221, 253-263.
- [119] Liang, J., Su, J., Wang, Y., Lin, Z., Mu, W., Zheng, H., Zou, R., Liao, F., Lin, J. (2014). *Micro. and Meso. Mater.* 194, 97-105.
- [120] Wang, J., Fan, D., Yu, T., W, J., Hao, T., Hu, X., Shen, M., Li, W. (2015). *J. of Catalysis*. 322, 84-90.

- [121] Kesraoul-Ouki, S., Cheeseman, C., Perry, R. (1993). Effects of Conditioning and Treatment of Chabazite and clinoptilolite prior to lead and cadmium removal, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1108-1116.
- [122] Dell'Agli, G., Ferone, C., Mascolo, G., Pansini, M. (1999), Dilatometry of Na-, K-, Ca- and NH₄-clinoptilolite, *Thermochim Acta*. 336,105-110.
- [123] Alver, E.B., Sakızcı, M, Yörükoğulları, E. (2010), Investigation of clinoptilolite rich natural zeolites from Turkey: a combined, XRF, TG/DTG, DTA and DSC study, *J. Therm Anal Calorim*, 100:19-26.
- [124] Stakebake, J.L. (1984). Characterization of natural chabazite and 5A synthetic zeolites: Part I. Thermal and outgassing, *J. of Colloid and Interface Sci.*, 99(1), 41-49.
- [125] Fialips, C.I., Carey, J.W., Bish, D.L. (2005). Hydration-dehydration behavior and thermodynamics of chabazite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(9), 2293-2308.3
- [126] Földvari, M. (2011). *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*, Budapest, Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary, Volume 213.
- [127] Zema, M., Tarantino, S.C., Montagna, G. (2008). Hydration/Dehydration and Cation Migration Process at high temperature in zeolite chabazite, *Chem. Mater.*, 20, 5876-5887.
- [128] Cheng, Y. And Yang, R.T.(1996). *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 4020.
- [129] Slipchenko, M.N. (2007). Study of NH stretching Vibrations in Small Ammonia Clusters by Infrared Spectroscopy in He Droplets and ab Initio Calculations, *J. Phys. Chem. A*. 111, 7460-7471.
- [130] Wang, H. and Agmon, N. (2016). Complete Assignment of the Infrared Spectrum of the Gas-Phase Protonated Ammonia Dimer, *J. Phys. Chem. A*. 120, 3117-3135.

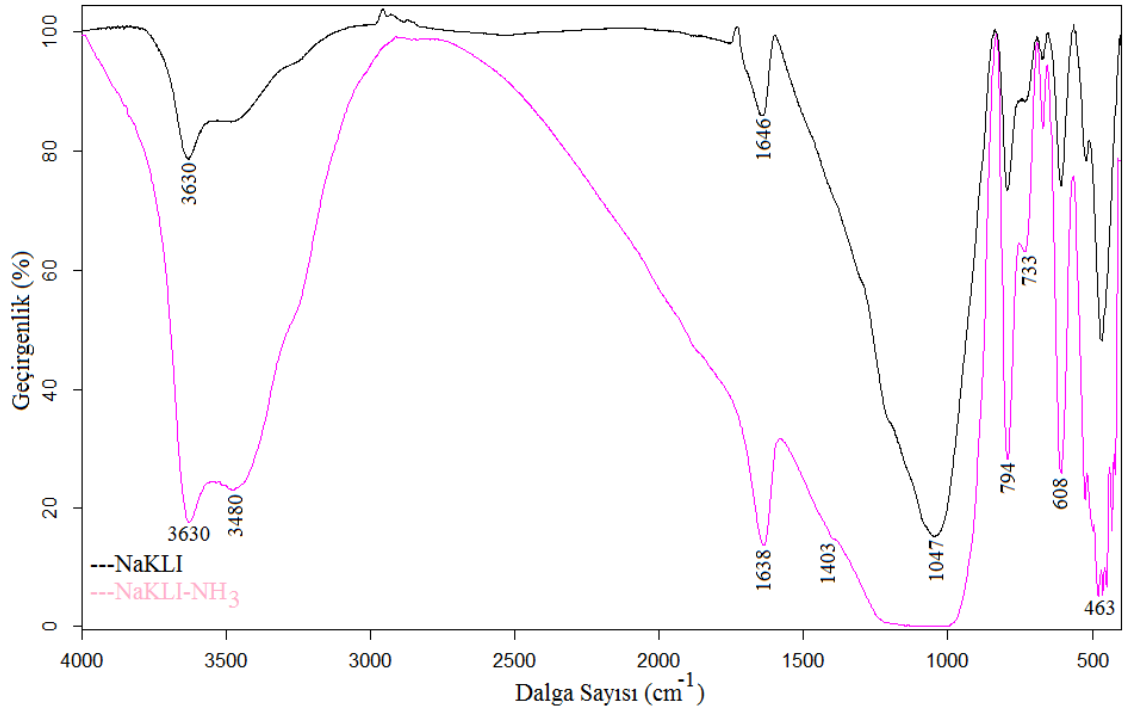
EKLER

Doğal ve Modifiye Zeolit Numunelerinin NH_3 adsorpsiyonu sonrası çekilen FT-IR spektrumlarının yorumlanması

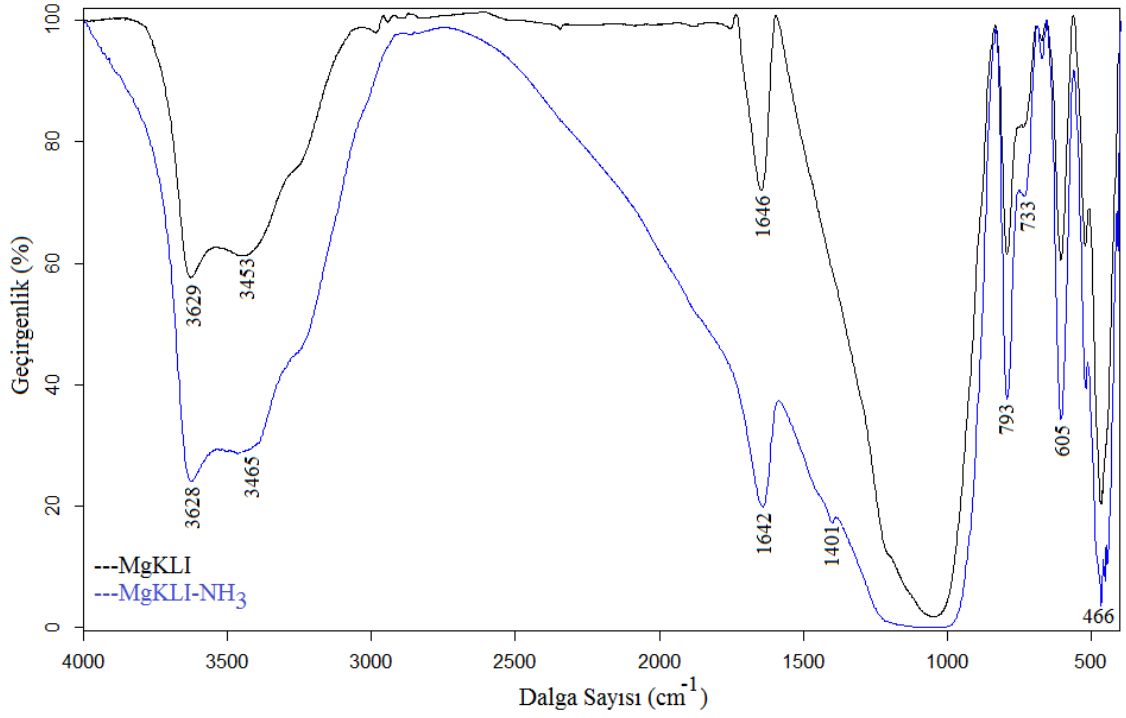
Amonyak molekülü, 3N-6'dan ($N=4$) 6 adet titreşim türüne sahiptir. Bu titreşim türleri; asimetrik gerilme, simetrik gerilme, bükülme titreşimleri şeklinde meydana gelmektedir. Amonyak molekülüne ait N-H gerilme titreşimleri $3100\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ aralığında gelebilmektedir. HOH bükülme moduna benzer şekilde meydana gelen HNH bükülme modu 1630 cm^{-1} civarında gelmektedir. NH bükülme titreşimine ait yaklaşık 1400 cm^{-1} civarında pik gelebilmektedir. Ayrıca amonyak moleküle ait 1040 cm^{-1} civarında sallanma titreşimi bulunmaktadır [129, 130]. Klinoptilolit numunelerine ait amonyak adsorpsiyonu sonrası alınan FT-IR spektrumlarına ait Şekil E1-E8 arasında verilmiştir.



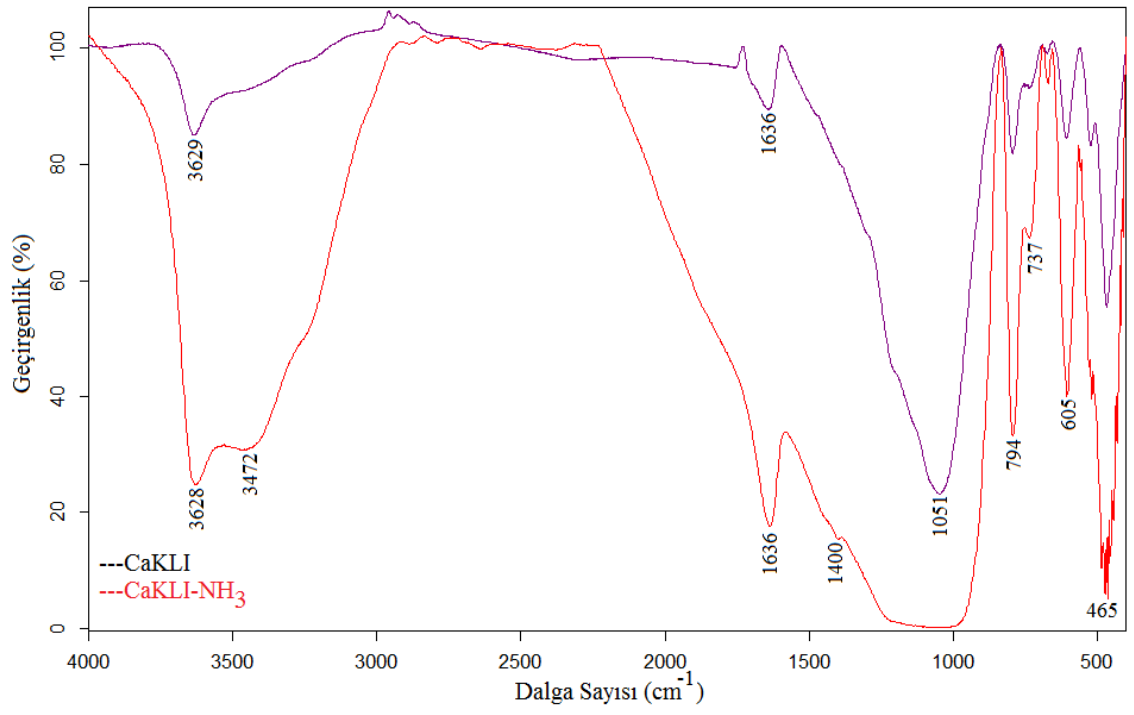
Şekil E1. Doğal klinoptilolit numunesine ait NH_3 adsorpsiyonu sonrası FT-IR spektrumu



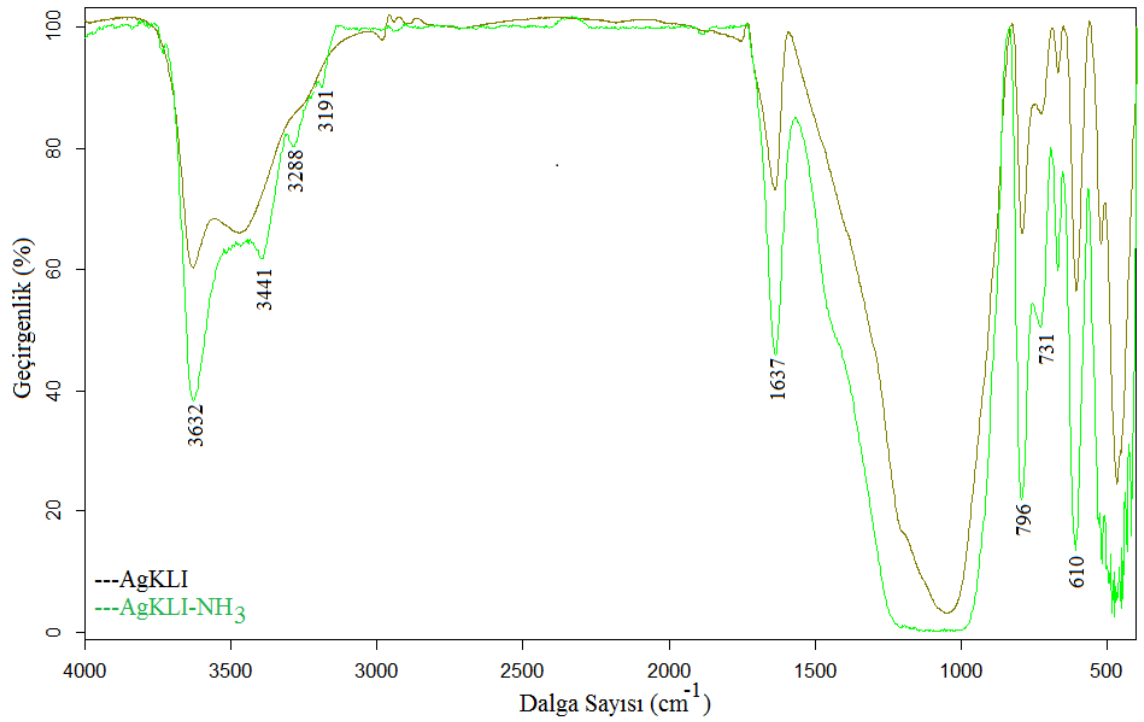
Şekil E2. NaKLI numunesine ait NH₃ adsorpsiyonu sonrası FT-IR spektrumu



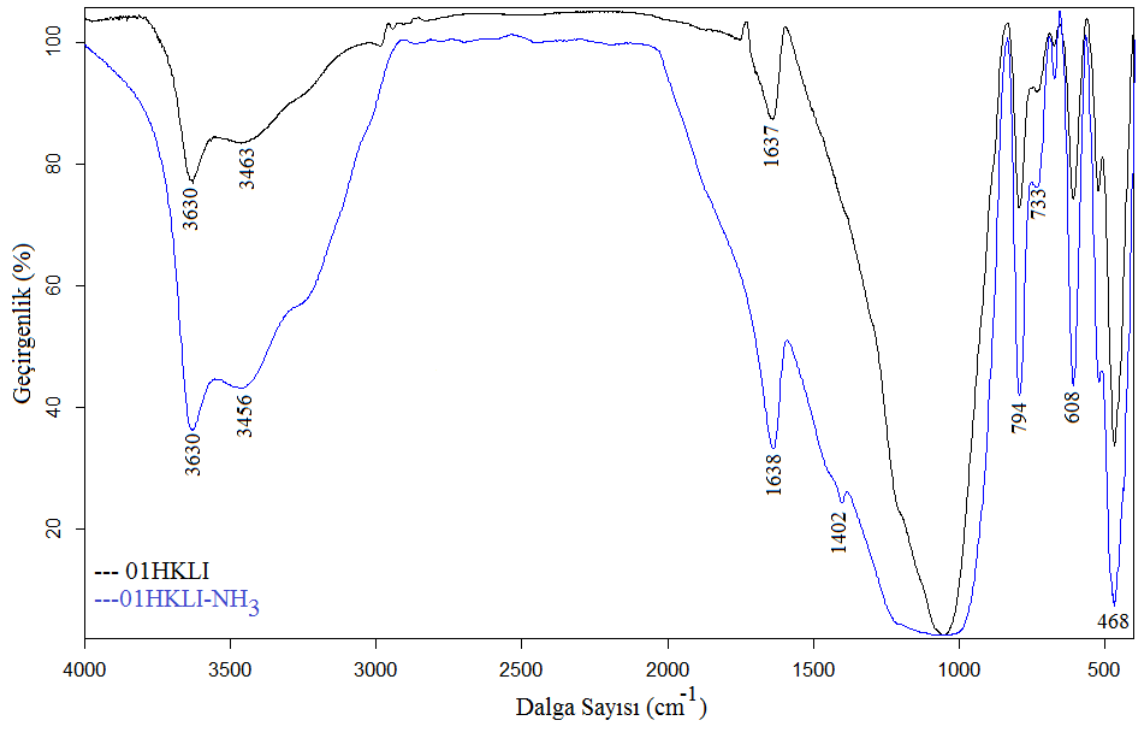
Şekil E3. MgKLI numunesine ait NH₃ adsorpsiyonu sonrası FT-IR spektrumu



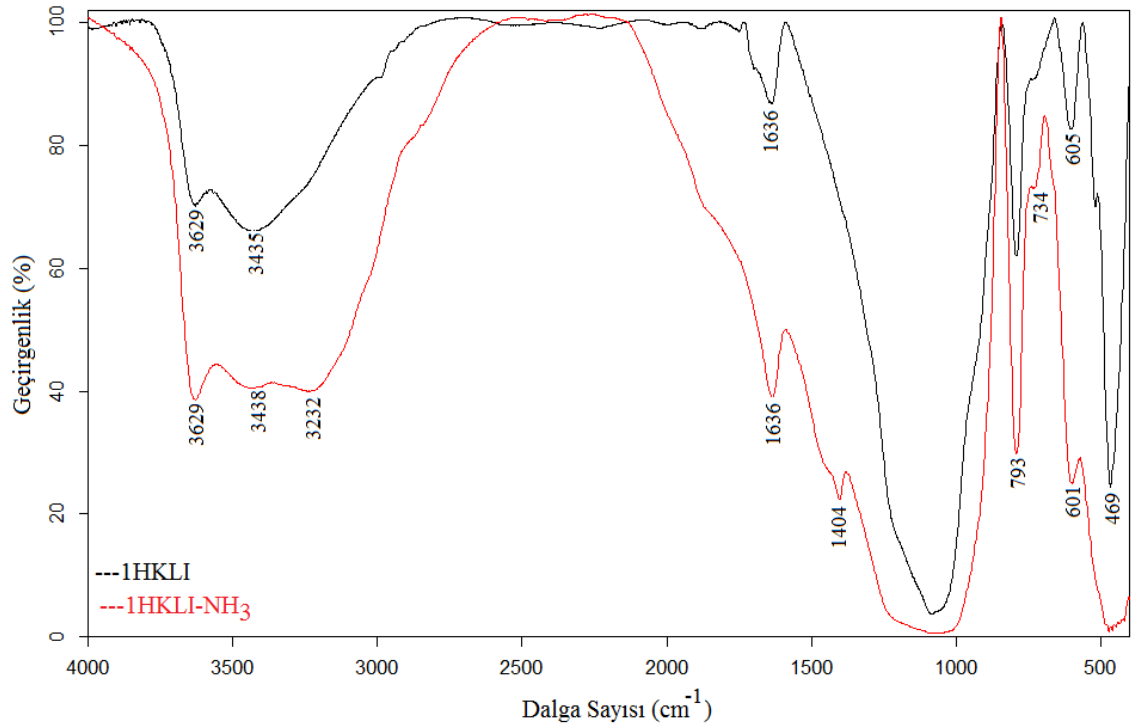
Şekil E4. CaKLI numunesine ait NH₃ adsorpsiyonu sonrası FT-IR spektrumu



Şekil E5. AgKLI numunesine ait NH₃ adsorpsiyonu sonrası FT-IR spektrumu



Şekil E6. 01HKLI numunesine ait NH₃ adsorpsiyonu sonrası FT-IR spektrumu



Şekil E7. 1HKLI numunesine ait NH₃ adsorpsiyonu sonrası FT-IR spektrumu

Tablo E1’den görüldüğü gibi amonyak adsorpsiyonu sonrasında 3191-3239 cm^{-1} aralığında, DKLI, 01HKLI, 1HKLI ve AgKLI numunelerinde N-H gerilme piki gözlenmiştir.

Tablo E1. Doğal klinoptilolit ve 01HKLI, 1HKLI, AgKLI numunelerinin amonyak adsorpsiyonu öncesi ve sonrası titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

İşaretleme	DKLI	DKLI-NH ₃	01HKLI	01HKLI-NH ₃	1HKLI	1HKLI-NH ₃	AgKLI	AgKLI-NH ₃
Si-O(H)-Al (gerilme)	3630	3630	3630	3630	3629	3629	3631	3632
O-H (gerilme)	3470	3473	3463	3456	3435	3438	3483	3441
N-H (gerilme)	-	3221	-	3239	-	3232	-	3191
H-O-H (bükülme)	1638	1636	1637	1638	1636	1636	1639	1637
N-H (bükülme)	-	1401	-	1402	-	1404	-	-
Si(Al)-O (As.gerilme)	1053	1044	1052	1056	1084	1081	1047	1026
Si(Al)-O (As.gerilme)	794	794	794	794	793	793	792	796
İç Simetrik gerilme	736	737	735	733	-	734	726	731
Si-O-Si (gerilme)	674	673	674	673	-	-	669	671
Si-O-Si (gerilme)	607	610	609	608	605	601	607	610
O-Si(Al)-O (bükülme)	460	456	469	468	469	461	467	456

Zeolitlerin yapısına bağlı sudan meydana gelen 1630 cm^{-1} civarında HOH bükülme titreşimi, bu bölgede beklediğimiz HNH bükülme titreşimi örtmüştür. 1400 cm^{-1} civarında NH bükülme titreşime ait pik DKLI, 01HKLI ve 1HKLI numunelerinde gözlenmiştir. Zeolitin temel yapısını oluşturan, yaklaşık 1040 cm^{-1} civarında gözlenen Si(Al)-O şiddetli titreşimden pikinden dolayı amonyak molekülüne ait beklenen titreşim bu bölgede belirlenememiştir.

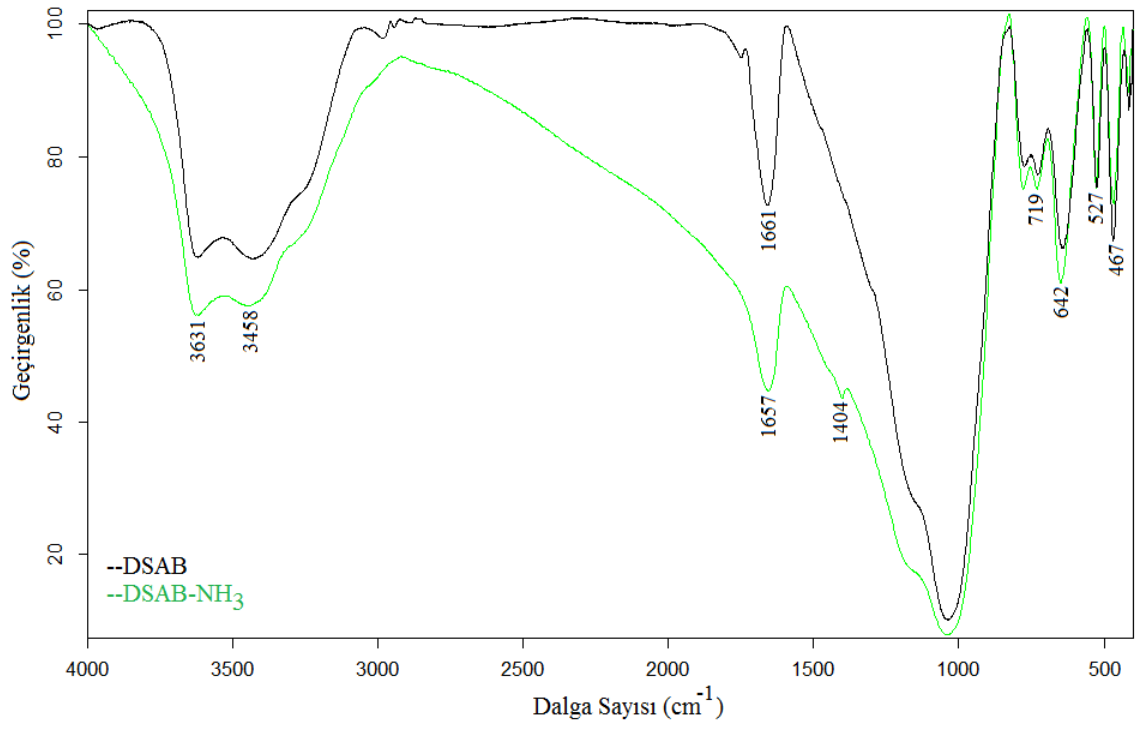
Tablo E2’de NaKLI, KKLI, MgKLI ve CaKLI numunelerine ait N-H gerilme piki gözlenmemiştir. Yaklaşık 1400 cm^{-1} civarında bükülme titreşime ait olan pik NaKLI, MgKLI ve CaKLI numunelerinde belirlenmiştir.

Tablo E2. NaKLI, KKLI, MgKLI ve CaKLI numunelerinin amonyak adsorpsiyonu öncesi ve sonrası titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

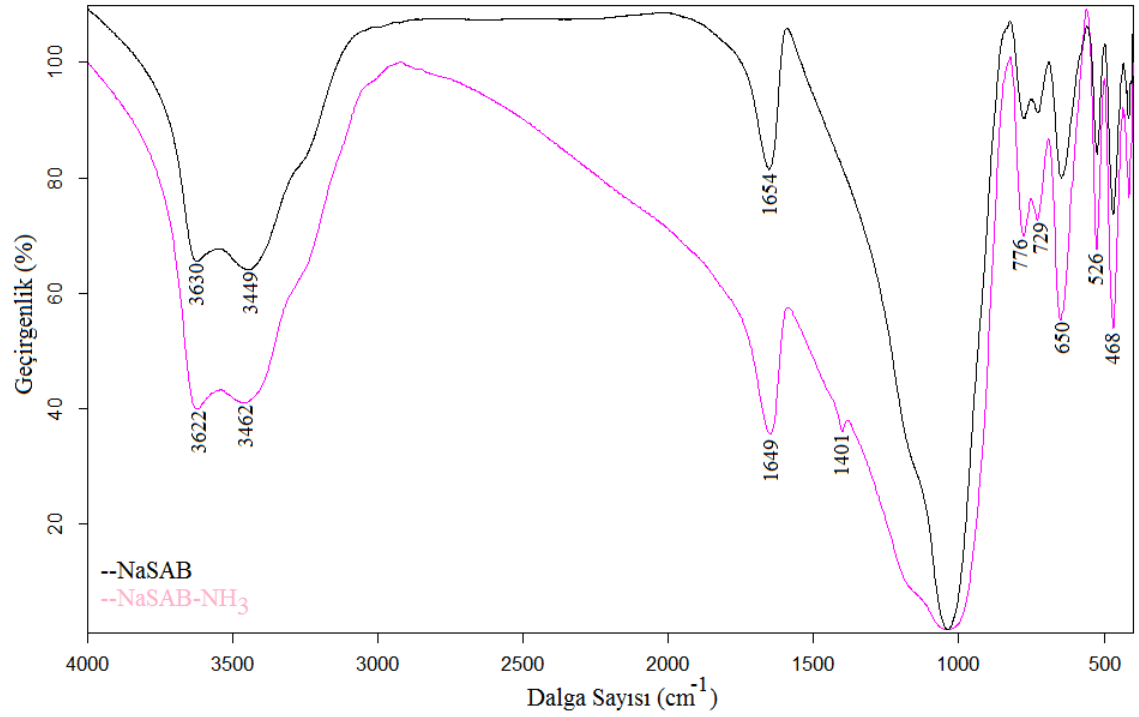
İşaretleme	NaKLI	NaKLI-NH ₃	KKLI	KKLI-NH ₃	MgKLI	MgKLI-NH ₃	CaKLI	CaKLI-NH ₃
Si-O(H)-Al (gerilme)	3630	3630	3635	3632	3629	3628	3629	3628
O-H (gerilme)	3487	3480	3489	3485	3453	3465	3440	3472
N-H (gerilme)	-	-	-	-	-	-	-	-
H-O-H (bükülme)	1646	1638	1640	1639	1646	1642	1636	1636
N-H (bükülme)	-	1403	-	-	-	1401	-	1400
Si(Al)-O (As.gerilme)	1047	1045	1049	1040	1048	1046	1051	1059
Si(Al)-O (As.gerilme)	794	794	792	794	794	793	794	794
İç Simetrik gerilme	734	733	730	742	736	733	735	737
Si-O-Si (gerilme)	674	671	669	671	675	671	676	672
Si-O-Si (gerilme)	608	608	607	611	606	605	608	605
O-Si(Al)-O (bükülme)	466	463	465	460	465	466	467	465

Diğer numunelere benzer şekilde 1630 cm^{-1} civarında HOH bükülme titreşiminden dolayı bu bölgede beklenen NH bükülme titreşimi gözlenememiştir. Amonyak adsorpsiyonu sonrası alınan, doğal ve modifiye klinoptilolit numunelerine ait FT-IR spektrumları, zeolit üzerine NH₃ adsorpsiyonunu göstermekte olup elde edilen NH₃ adsorpsiyon izotermelerini destekler niteliktedir.

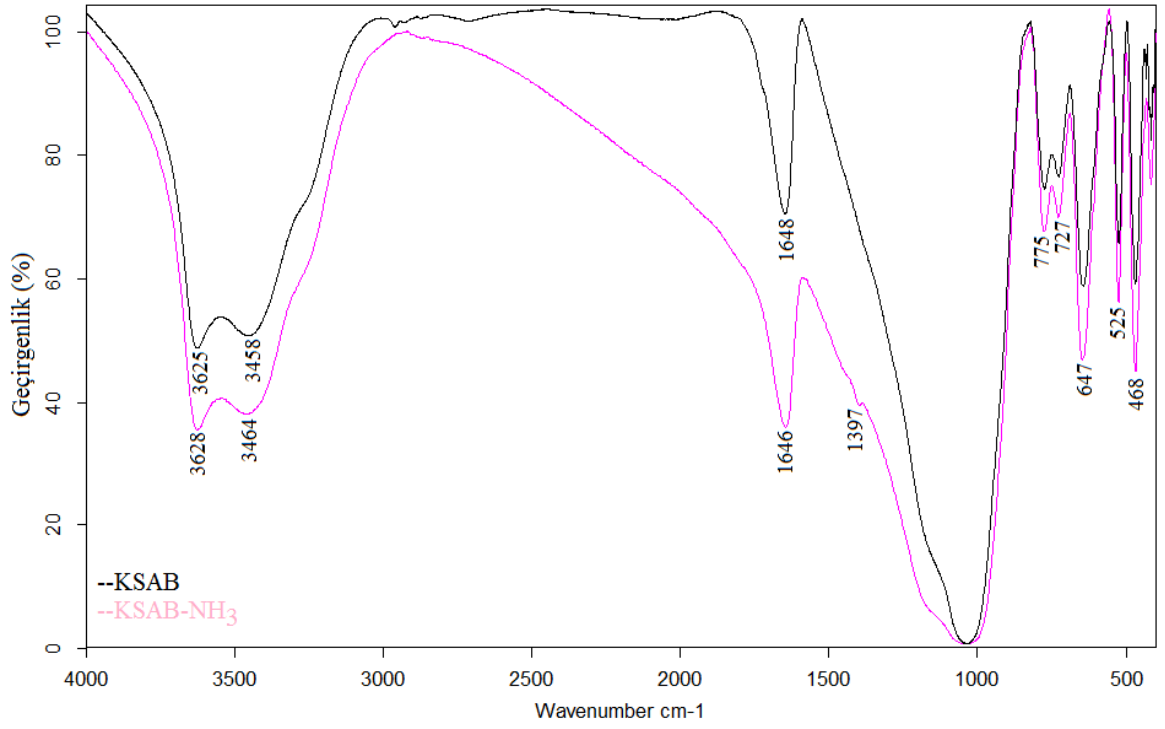
Doğal ve modifiye şabazit numunelerine ait amonyak adsorpsiyonu sonrası alınan FT-IR spektrumlarına ait Şekil E8-E15 arasında verilmiştir.



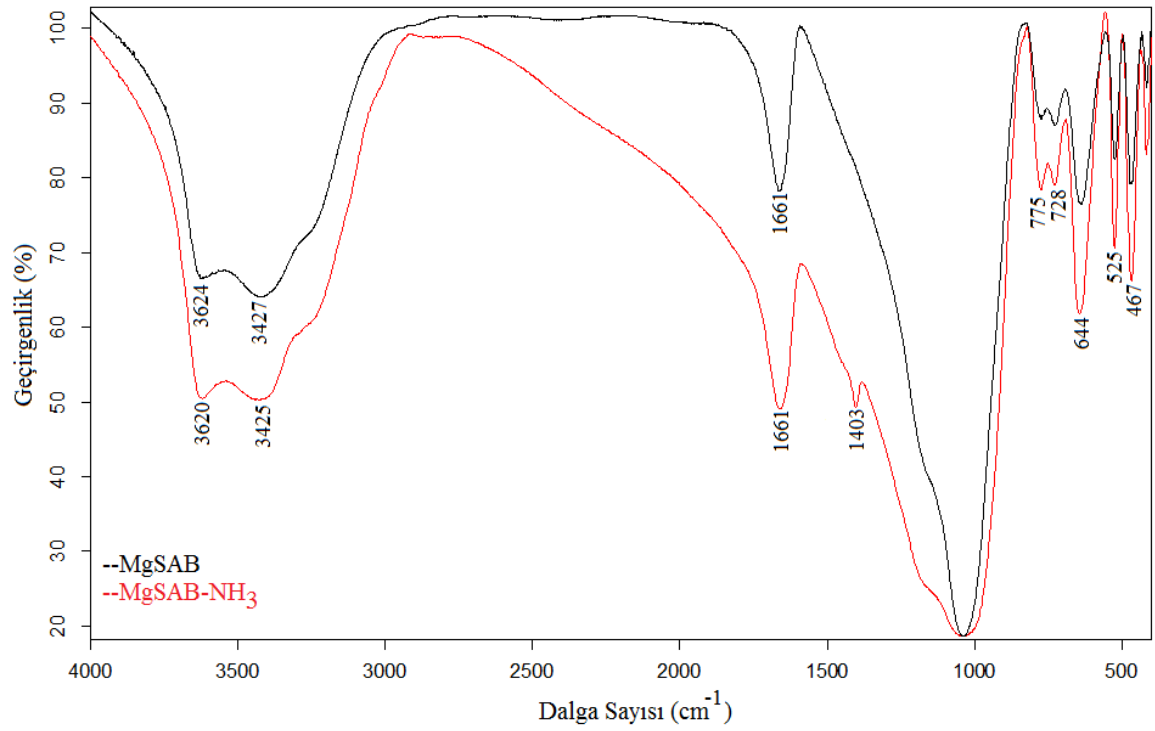
Şekil E8. DSAB numunesine ait NH₃ adsorpsiyonu sonrası FT-IR spektrumu



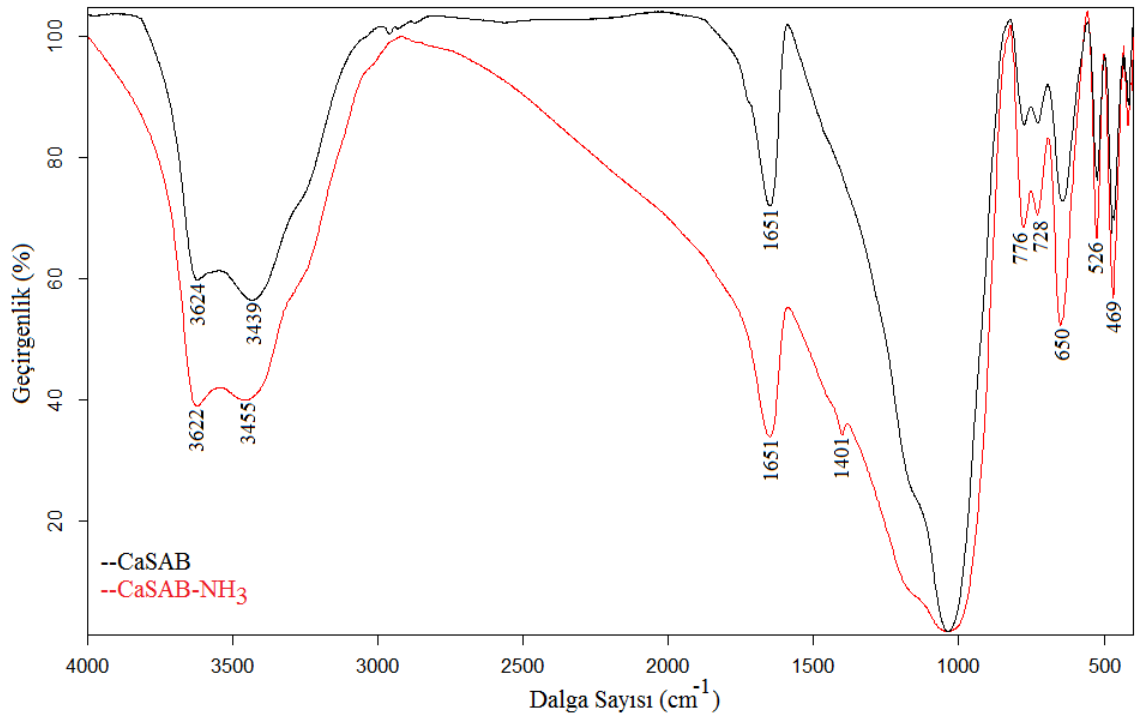
Şekil E9. NaSAB numunesine ait NH₃ adsorpsiyonu sonrası FT-IR spektrumu



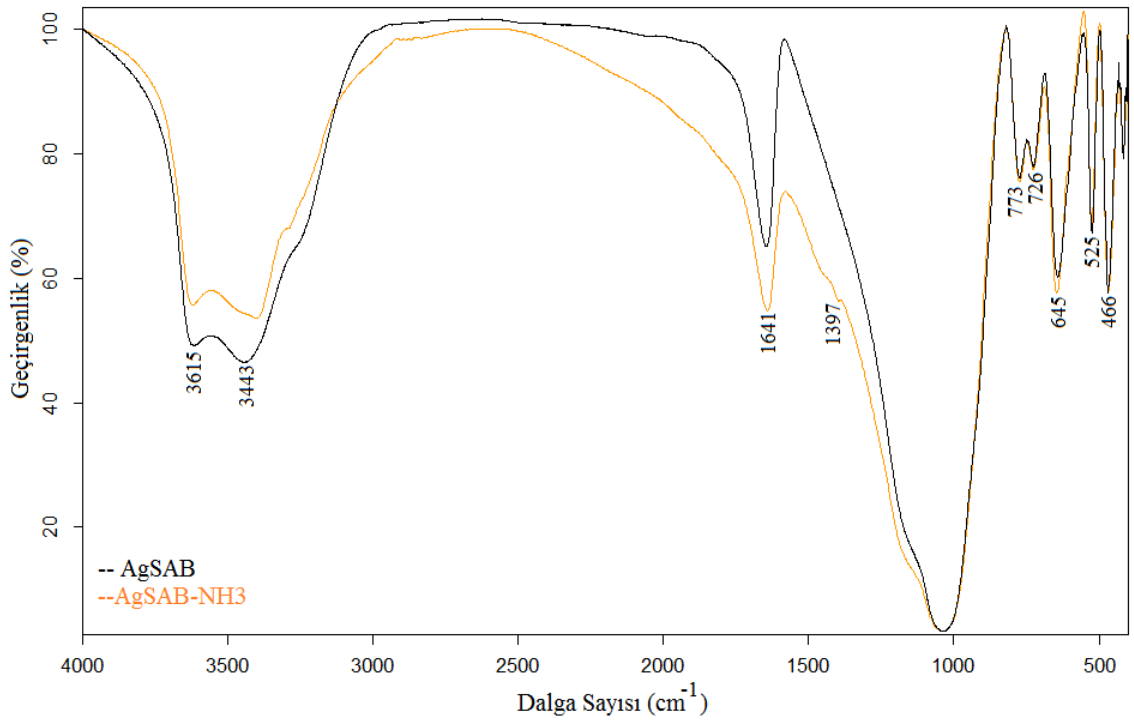
Şekil E10. KSAB numunesine ait NH₃ adsorpsiyonu sonrası FT-IR spektrumu



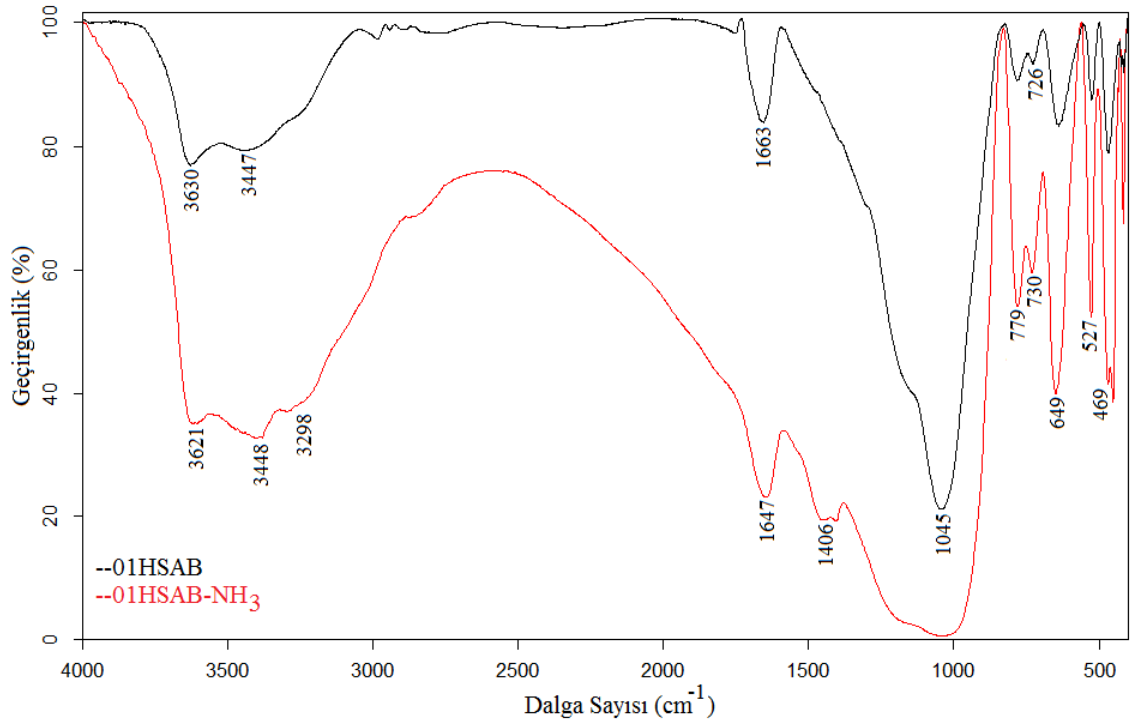
Şekil E11. MgSAB numunesine ait NH₃ adsorpsiyonu sonrası FT-IR spektrumu



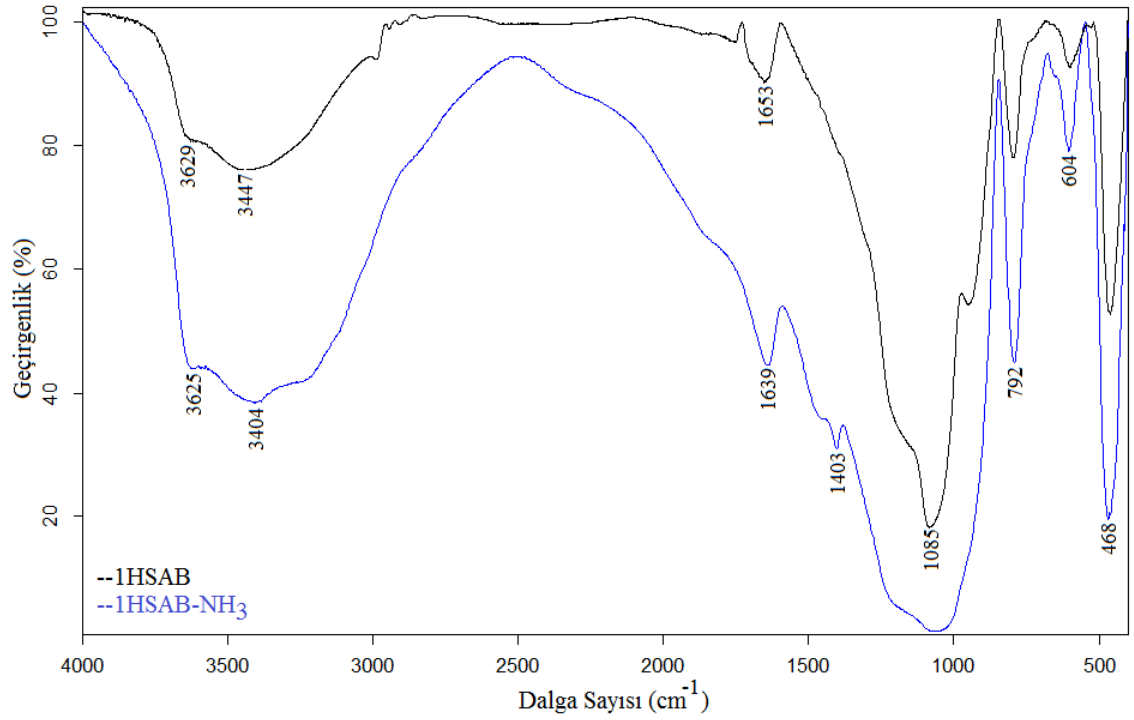
Şekil E12. CaSAB numunesine ait NH₃ adsorpsiyonu sonrası FT-IR spektrumu



Şekil E13. AgSAB numunesine ait NH₃ adsorpsiyonu sonrası FT-IR spektrumu



Şekil E14. 01HSAB numunesine ait NH₃ adsorpsiyonu sonrası FT-IR spektrumu



Şekil E15. 1HSAB numunesine ait NH₃ adsorpsiyonu sonrası FT-IR spektrumu

Amonyak adsorpsiyonu sonrası alınan, doğal ve modifiye şabazit numunelerine ait titreşim dalga sayıları Tablo E3 ve E4’de verilmiştir.

Tablo E3. Doğal şabazit ve 01SAB, 1HSAB, AgSAB numunelerinin amonyak adsorpsiyonu öncesi ve sonrası titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

İşaretleme*	DSAB	DSAB-NH ₃	01HSAB	01HSAB-NH ₃	1HSAB	1HSAB-NH ₃	AgSAB	AgSAB-NH ₃
Si-O(H)-Al (gerilme)	3629	3631	3630	3621	3629	3625	3615	3622
O-H (gerilme)	3439	3458	3447	3448	3447	3404	3443	3401
H-O-H (bükülme)	1661	1657	1663	1647	1653	1639	1646	1641
N-H (bükülme)	-	1404	-	1406	-	1403	-	1397
TO ₄ (gerilme)	1038	1042	1045	1040	1085	1069	1039	1037
Si(Al)-O (gerilme)	749	-	746	779	797	792	773	773
Si(Al)-O (gerilme)	730	719	726	730	-	-	726	726
H ₂ O (sallanma)	638	642	638	649	600	604	642	645
O-Si(Al)-O (bükülme)	429	415	425	433	460	459	435	416

Diğer klinoptilolit numunelerine benzer şekilde 1600 cm^{-1} meydana gelen su bükülme titreşiminden dolayı NH bükülme titreşimi gözlenememiştir. DSAB, 01HSAB, 1HSAB ve AgSAB numunelerinde yaklaşık 1400 cm^{-1} civarında amonyak molekülüne ait bükülme titreşimi belirlenmiştir. Şabazit mineralini meydana getiren temel yapıdan kaynaklan TO₄ şiddetli ve yayvan gerilme pikinden dolayı bu bölgede beklenen NH sallanma titreşimi gözlenememiştir. NaSAB, KSAB, MgSAB ve CaSAB numunelerinde NH gerilme titreşimleri gözlenememiştir. Fakat 1400 cm^{-1} civarında NH bükülme titreşimi dört numunede de gözlenmiştir. Diğer şabazit numunelerine benzer şekilde 1040 cm^{-1} civarında meydana gelen şiddetli gerilme pikinden dolayı amonyak molekülüne ait pik gözlenememiştir. Ayrıca şabazite ait yapı titreşimlerine, amonyak adsorpsiyonu işlemi öncesi ve sonrası karşılaştırıldığında, titreşim dalga sayılarında çok büyük bir değişiminin olmadığı gözlenmiştir.

Tablo E4. NaSAB, KSAB, MgSAB ve CaSAB numunelerinin amonyak adsorpsiyonu öncesi ve sonrası titreşim dalga sayıları (cm^{-1})

İşaretleme*	NaSAB	NaSAB-NH ₃	KSAB	KSAB-NH ₃	MgSAB	MgSAB-NH ₃	CaSAB	CaSAB-NH ₃
Si-O(H)-Al (gerilme)	3630	3622	3625	3628	3624	3620	3624	3622
O-H (gerilme)	3449	3462	3458	3464	3427	3425	3439	3455
H-O-H (bükülme)	1654	1649	1648	1646	1661	1661	1651	1651
N-H (bükülme)	-	1401	-	1397	-	1403	-	1401
TO ₄ (gerilme)	1041	1039	1037	1037	1041	1040	1039	1036
Si(Al)-O (gerilme)	779	776	773	775	774	775	775	776
Si(Al)-O (gerilme)	730	729	725	727	726	728	731	728
H ₂ O (sallanma)	647	650	643	647	639	644	645	650
O-Si(Al)-O (bükülme)	424	415	432	416	432	417	430	418

Fiziksel adsorpsiyon, elektrostatik çekim ve Van der Waals gibi zayıf etkileşimlerden meydana geldiği için titreşim dalga sayılarındaki bu küçük değişim beklenen bir durumdur. Amonyak adsorpsiyonu sonrası alınan doğal ve modifiye şabazit numunelerine ait FT-IR spektrumları, şabazitin NH₃ adsorpladığını göstermekte olup, elde edilen NH₃ adsorpsiyon izotermlerine desteklemektedir.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Aytaç GÜNAL
Yabancı Dili : İngilizce
Doğum Yeri ve Yılı : Eskişehir-1988
E-Posta : aytacgunal@anadolu.edu.tr

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

Lisans: Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 2006-2010

Yüksek Lisans: Parafenilendiamin Ligand Molekülünden Elde Edilen Hofmann-Tipi Konak-Konuk Bileşiklerinin İnfrared Spektroskopisi ve Termogravimetrik Yöntemler ile İncelenmesi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı (2012), Kütahya. **Tez Danışmanı:** Prof. Dr. Zeki KARTAL

Pegadojik Formasyon: Eskişehir Osmangazi Üniversitesi-Eğitim Fakültesi-Fizik Öğretmenliği-2014

Doktora: Klinoptilolit ve Şabazitin Doğal ve Modifiye Formlarının Yapısal ve Termal Özelliklerinin ve Amonyak Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı (2018), Eskişehir. **Tez Danışmanı:** Doç. Dr. Burcu ERDOĞAN ALVER

Yayınları ve Bilimsel Faaliyetleri:

1) Alver, B.E., Günal, A., (2016). Thermal, structural and ethylene adsorption properties of Ag-Cu- Fe- modified bentonite from Turkey, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 126(3), 1533-1540.

2) Alver, B.E., Alver, Ö., Günal, A., Dikmen, G., (2016). Effects of hydrochloric acid treatment on structure characteristics and C₂H₄ adsorption capacities of Ünye bentonite from Turkey: a combined FT-IR, XRD, XRF, TG/DTA and MAS NMR study, *Adsorption*, 22(3), 287-296.

Uluslararası Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri Kitaplarında Basılan Bildiriler

1) Günal, A., Alver, B.E., (2017). Effect of cation exchange process on spectroscopic properties of chabazite", *Uluslararası Malzeme Bilimi ve Teknolojisi Konferansı* (IMSTEC 2017), Nevşehir.

- 2) Günal, A., Alver, B.E., (2017). Thermal and Spectroscopic characterization of natural and cation exchanged clinoptilolite", *Uluslararası Malzeme Bilimi ve Teknolojisi Konferansı* (IMSTEC 2017), Nevşehir.
- 3) Alver, B.E., Günal, A., (2017) Influence of Acid Treatment on Structural, Spectroscopic and Thermal Properties of Chabazite, , *International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition* (PPM 2017), İzmir.
- 4) Günal, A., Alver, B.E., (2017). Characterization of Natural and Modified Chabazite, *International Science and Technology Conference* (ISTEC-2017), Berlin.
- 5) Günal, A., Alver, B.E., (2017). Effect of Acid Treatment on Spectroscopic and Thermal Properties of Clinoptilolite, *International Science and Technology Conference* (ISTEC-2017), Berlin.
- 6) Günal, A., Alver, B.E., (2015). Influence of Acid Treatment on Spectroscopic and Thermal Properties of Bentonite, *International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition* (PPM 2015), İzmir.
- 7) Günal, A., Kartal, Z. (2012). Hofmann-Tipi $M(\text{Parafenilendiamin})\text{Ni}(\text{CN})_4.2\text{G}$ ($M = \text{Mn}$, Zn ve $\text{G} = 1,3\text{-Diklorobenzen}$) Klatratlarının İnfrared Spektroskopisi ve Termogravimetrik Yöntemler İle İncelenmesi, *Türk Fizik Derneği 29.Uluslararası Fizik Kongresi*, Bodrum-Türkiye.
- 8) Günal, A., Kartal, Z. (2011). $M(\text{Parafenilendiamin})\text{Ni}(\text{CN})_4$ ($M = \text{Mn}$, Co , Ni) Komplekslerinin İnfrared Spektroskopisi ile İncelenmesi, *Türk Fizik Derneği 28.Uluslararası Fizik Kongresi*, Bodrum-Türkiye.
- 9) Günal, A., Kartal, Z. (2011), Hofmann-Tipi $M(\text{Parafenilendiamin})\text{Ni}(\text{CN})_4.1,4\text{-Diklorobenzen}$ Konak-Konuk Bileşiklerinin Kırmızıaltı Spektroskopik Bölgesinde İncelenmesi ($M = \text{Ni}$, Cd), *Türk Fizik Derneği 28.Uluslararası Fizik Kongresi*, Bodrum-Türkiye.