

**BİR ZEOLİT-TABAKALI ÇİFT HİDROKSİT KOMPOZİTİNİN
HAZIRLANMASI VE SULU AMONYUM PENTABORAT
ÇÖZELTİLERİNDEN ANYON VE KATYONLARIN
ADSORPSİYONUNDA KULLANILMASI**

**PREPARATION OF A ZEOLITE-LAYERED DOUBLE
HYDROXIDE COMPOSITE AND USE IN THE
ADSORPTION OF ANIONS AND CATIONS FROM
AQUEOUS AMMONIUM PENTABORATE SOLUTIONS**

DENİZ KONUK

Prof. Dr. BİRGÜL KARAN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak hazırlanmıştır

2013

DENİZ KONUK'un hazırladığı “**Bir Zeolit-Tabakalı Çift Hidroksit Kompozitinin Hazırlanması ve Sulu Amonyum Pentaborat Çözeltilerinden Anyon ve Katyonların Adsorpsiyonunda Kullanılması**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan

Prof. Dr. Nurşen ALTUNTAŞ ÖZTAŞ

Danışman

Prof. Dr. Birgül KARAN

Üye

Prof. Dr. Bülent DÜZ

Üye

Doç. Dr. Dursun Ali KÖSE

Üye

Doç. Dr. Abdullah OBUT

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **Yüksek Lisans Tezi** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Tuba'ya...

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim

25 / 07 / 2013

Deniz Konuk

ÖZET

ZEOLİT-TABAKALI ÇİFT HİDROKSİT KOMPOZİTLERİYLE BOR İÇEREN ATIK SULARIN TEMİZLENMESİ

DENİZ KONUK

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı : Prof. Dr. BİRGÜL KARAN

İkinci Danışman: Doç. Dr. AHMET NEDİM AY

Temmuz 2013

ÖZ

Yüksek lisans tezi olarak hazırlanan bu çalışmada, atık sulardan hem katyonları hem de anyonları uzaklaştırabilme özelliği gösteren bir “Zeolit-Tabakalı Çift Hidroksit (TÇH)” kompoziti hazırlandı. Linde A tipi (LTA) zeolit ve Mg-Al-Cl-TÇH ayrı ayrı sentezlendikten sonra basınçlı reaktörde zeolit taneciklerinin üstü TÇH ile kaplanarak hidrotermal yöntemle nanokompozit hazırlandı. Ürünlerin kimyasal bileşimleri element analiz yöntemleriyle, yapısal özellikleri toz XRD ve FT-IR analizleriyle, ısıl kararlılıkları TGA tekniğiyle, yüzey özellikleri ise SEM-EDS görüntüleme-spektral analizi, zeta potansiyel ölçümleri ve BET yüzey alanı ölçümleri ile incelendi. Hazırlanan kompozitin adsorpsiyon özellikleri, sulu amonyum pentaborat çözeltilerinden amonyum ve pentaborat iyonlarının adsorpsiyonunun izlenmesiyle incelendi. UV-görünür bölge spektroskopisi ile amonyum iyonu analizleri için indofenol yöntemi, borat iyonu analizleri için karmin yöntemi uygulandı. Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda, LTA ve TÇH maddelerinin tek başlarına olduklarında gözlenen adsorpsiyon özelliklerinin, Zeolit-TÇH kompozit maddesinde de korunduğu ve hatta bazı koşullarda kompoziti oluşturan maddelerin tek başlarına sahip olduklarından daha iyi olduğu gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler : Tabakalı Çift Hidroksitler, Zeolitler, Atık Su Arıtılması, Amonyum Uzaklaştırılması, Bor Uzaklaştırılması

ABSTRACT

TREATMENT OF BORON CONTAINING AQUEOUS WASTES BY ZEOLITE-LAYERED DOUBLE HYDROXIDE COMPOSITES

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. BİRGÜL KARAN

Co-supervisor: Doç. Dr. AHMET NEDİM AY

July 2013

DENİZ KONUK

In this study, presented as a MSc thesis, a “Zeolite-Layered Double Hydroxide” composite capable for the removal of both cations and anions from aqueous wastes was prepared. Linde A type zeolite (LTA) and Mg-Al-CI-Layered Double Hydroxide (LDH) were prepared separately and zeolite particles were coated with LDH hydrothermally in a pressure reactor to obtain the nanocomposite material. The chemical compositions of the products were determined with elemental analysis methods, structural properties were investigated with powder XRD and FT-IR analysis, thermal stabilities were analyzed with TGA technique, surface properties were studied with SEM-EDS imaging and spectral analysis technique, zeta potential measurements and BET surface area measurements. Adsorption properties of the as-prepared composite were investigated by following the adsorption of ammonium and borate ions from aqueous ammonium pentaborate solutions. Ammonium and borate analyses were performed UV-Vis spectrophotometrically by employing the Indophenol and Carmine Methods, respectively. Adsorption studies showed that the individual adsorption properties of the plain zeolite and LDH materials are remained in the Zeolite-LDH system and in some conditions the nanocomposite displays even better adsorptive properties.

Keywords: Layered Double Hydroxides, Zeolites, Waste Water Treatment, Ammonium Removal, Boron Removal

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitim boyunca bana destek olan, bana olan inancını yitirmeyen ve bir danışmandan çok daha fazlası olan sevgili hocam Prof. Dr. Birgül Karan'a; bana sunduğu maddi ve manevi desteğinden ve özellikle tez çalışmalarında gösterdiği anlayıştan dolayı çok teşekkür ederim.

Lisans eğitimimden itibaren bana yol gösteren, bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, gerektiğinde deneylerimde yardım eden yardımcı danışmanım, sevgili hocam Doç. Dr. Ahmet Nedim Ay'a teşekkür ederim.

Sevgili hocam Dursun Ali Köseye, çalışma arkadaşlarım Gülsevde Tuncelli'ye, Nazik Aydoğmuş'a, Gökhan Elmacı'ya, Süleyman Gökçe Ozan'a, Demet Baykan'a ve özellikle Halil Erdoğan'a tüm yardımları, destekleri ve en önemlisi dostlukları için teşekkür ederim.

X-Işınları analizi çalışmalarımda laboratuvar imkanlarını sunan sayın hocam Prof. Dr. Abidin Temel'e teşekkür ederim.

Son olarak bana olan destekleri için anneme, ablama ve bunca yıldır bana olan inancını kaybetmeyen, beni destekleyen ve her zaman yanımda olan sevgili eşim ve hayat arkadaşım Tuba'ya sonsuz teşekkürler ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Zeolitler.....	2
2.1.1. Yapıları Ve Genel Özellikleri	2
2.1.2. Zeolitlerin Özellikleri.....	5
2.1.2.1. İyon Değişirme Özellikleri	5
2.1.2.2. Adsorpsiyon Özellikleri	6
2.1.2.3. Katalizör Özellikleri	6
2.1.3. Zeolitlerin Kullanım Alanları	7
2.1.3.1. Kirlilik Kontrolü	7
2.1.3.2. Enerji.....	7
2.1.3.3. Tarım ve Hayvancılık.....	7
2.1.3.4. Madencilik ve Metalurji	7
2.1.3.5. Diğer Kullanım Alanları	8
2.1.4. Zeolit Sentezi	8
2.1.5. Linde A Tipi Zeolitin Özellikleri.....	9
2.2. Tabakalı Çift Hidroksitler	12
2.2.1. Yapıları ve Genel Özellikleri.....	12
2.2.2. TÇH Sentezi.....	14

2.2.2.1. Birlikte Çöktürme Yöntemi	14
2.2.2.2. İyon Değişimi	15
2.2.2.3. Hidrotermal Yöntem.....	15
2.2.2.4. Yeniden Yapılandırma Yöntemi.....	15
2.2.3. TÇH'lerin Kullanım Alanları.....	16
2.2.3.1. Çevresel Uygulamalar	16
2.2.3.2. Su Arıtması	16
2.2.3.3. CO ₂ Ayrıştırılması ve Tutuklanması.....	16
2.2.3.4. Endüstriyel Uygulamaları.....	17
2.2.3.5. Biyomedikal Uygulamaları	17
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	18
3.1. Kullanılan Maddeler.....	18
3.2. Linde A Tipi Zeolit (LTA) Sentezi.....	18
3.3. Klorlu TÇH (Cl-TÇH) Sentezi	18
3.4. LTA– TÇH Kompozit Sentezi	19
3.5. Karakterizasyon Çalışmaları	19
3.5.1. Kimyasal Analizler.....	19
3.5.2. Isısal Analizler.....	19
3.5.3. FT-IR Analizleri	19
3.5.4. PXRD Analizleri	19
3.5.5. Zeta Potansiyel Ölçümleri.....	19
3.5.6. Yüzey Karakterizasyon Analizi.....	19
3.5.7. SEM Analizleri.....	20
3.5.8. Adsorpsiyon Deneyleri	20
3.5.8.1. Karmin Yöntemi	20
3.5.8.2. İndofenol Yöntemi.....	21
4. DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMALAR.....	23

4.1. Zeolitin Karakterizasyonu	23
4.1.1. Toz X-Işını Kırınım Deseni Analizi	23
4.1.2. FT-IR Analizi	24
4.1.3. TGA Analizi	25
4.1.4. SEM Analizi.....	26
4.2. TÇH Kabuğunun Karakterizasyonu.....	27
4.2.1. Toz X-Işını Kırınım Deseni Analizi	27
4.2.2. FT-IR Analizi	28
4.2.3. TGA Analizi	29
4.3. LTA-TÇH Kompoziti	29
4.3.1. Toz X-Işını Kırınım Deseni Analizi	29
4.3.2. FT-IR Analizi	30
4.3.4. SEM Analizi.....	31
4.3.5. Element Analizi	33
4.3.6. TGA Analizi	35
4.3.7. Yüzey Karakterizasyon Sonuçları	36
4.3.7. Zeta Potansiyel Analizi.....	36
4.4. Adsorpsiyon Deneyleri	37
4.4.1. Amonyum Adsorpsiyonu	37
4.4.1.2. Konsantrasyonun Amonyum Adsorpsiyonuna Etkisi	38
4.4.1.3. Adsorbant Miktarının Amonyum Adsorpsiyonuna Etkisi	39
4.4.2. Pentaborat Adsorpsiyonu.....	39
4.4.2.1. Zamana Karşı Pentaborat Adsorpsiyonu.....	39
4.4.2.2. Konsantrasyona Karşı Pentaborat Adsorpsiyonu	40
4.4.2.3. Adsorban Miktarının Pentaborat Adsorpsiyonuna Etkisi	42
4.4.3. Adsorpsiyon Deneylerinin Sonuçlarının Değerlendirilmesi	43
5. SONUÇLAR	44

KAYNAKLAR.....	46
ÖZGEÇMİŞ	50

SİMGELER VE KISALTMALAR

DDS	Dekarbonize/Deiyonize Su
TÇH	Tabakalı Çift Hidroksit
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
LTA	Linde Type A (LTA tipi zeolit)
IZA	International Zeolite Association (Uluslararası Zeolit Derneği)
LDH	Layered Double Hydroxide
CI-TÇH	Tabakaları arasında klorür iyonları bulunan TÇH
LTA-TÇH	Üzeri TÇH kaplanmış Zeolit
PXRD	Powder X-Ray Diffraction (Toz X-Işını Kırınımı)
TEM	Tunnelling Electron Microscopy (Tünellemeli Elektron Mikroskobu)
SEM	Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TGA	Thermal Gravimetrik Analysis (Termogravimetrik Analiz)
XRD	X-Ray Diffraction (X-Işını Kırınımı)
SBU	Secondary Building Unit (İkincil Yapı Taşı)
PBU	Primary Building Unit (Birincil Yapı Taşı)

1. GİRİŞ

Su kirliliği, günümüzün en önemli küresel problemlerinden biridir. Organik ve anorganik kimyasallar ile patojen maddeler başlıca kirleticilerdir. Boyalar, pestisitler, klorlu çözücüler, petrol sanayii atıkları, uçucu organikler, vb. önemli organik kirleticilerdendir. Anorganik kirleticiler arasında ise endüstriyel atıklardan gelen asitler, gıda işleme tesislerinden gelen amonyak/amonyum, yan ürün olarak kimyasal atıklar, gübre endüstrilerinden gelen fosfat ve nitratlar, ağır metaller, deterjan sanayii atıkları vb. sayılabilir.

Kirleticilerin türüne ve miktarına bağlı olarak atık suların arıtılmasında çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. En yaygın olarak kullanılan yöntem, gözenekli bir malzeme ile bu kirleticilerin adsorpsiyonudur. Zeolitler, doğal olarak bulunan ve sentetik olarak da hazırlanabilen mikro-gözenekli adsorbanlardır. Seçimli olarak iyon değişimi ve/veya moleküler adsorpsiyon yapabilirler. Silika ve alümina tetrahedrallerinden oluşan üç boyutlu ağ şeklindeki zeolit yapısında, Al(III) merkezlerindeki negatif yükler nedeniyle zeolitlerin katyonları tutma özellikleri vardır. Öte yandan; tabakalı çift hidroksitler (TÇH) olarak bilinen sentetik anyonik killer, pozitif yüklü tabakaları ile zararlı anyonların sulardan uzaklaştırılmasında kullanılırlar.

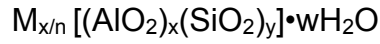
Temiz su kaynaklarının yaşamsal önemi ve bu kaynakların sınırlı oluşu nedeniyle atık suların arıtımı için ucuz ve etkin, yeni sentetik adsorbanların geliştirilmesi amacıyla yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Sentetik zeolitlerin kontrol edilebilir fizikokimyasal özellikleri nedeniyle yüksek adsorpsiyon kapasiteleri vardır. Ancak, tane büyüklükleri (grain size) doğal zeolitlere göre küçük olduğundan pratik uygulamalar için çok elverişli değildirler. Son yıllarda, sentetik zeolitlerin yüzeyinin diğer bir gözenekli malzeme ile kaplanmasıyla çok-işlevli kompozit adsorbanların hazırlanması konusundaki çalışmalar dikkati çekmektedir. Bu tez çalışmasında, sentezlenen Linde A tipi zeolitin (LTA) yüzeyi Mg-Al-Cl-TÇH ile kaplanmış ve böylece hem katyonları ve hem de anyonları sinerjik olarak uzaklaştırabilme özelliğine sahip bir kompozit adsorban hazırlanmıştır. Bu malzemenin kimyasal bileşimi, yapısı ve yüzey özellikleri çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiş ve model olarak seçilen amonyum pentaborat çözeltilerinden amonyum ve borat iyonlarını uzaklaştırma kapasitesi incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

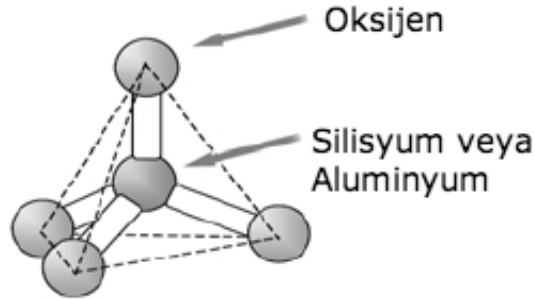
2.1. Zeolitler

2.1.1. Yapıları Ve Genel Özellikleri

Zeolitler, 1. ve 2. Grup elementlerinin (özellikle Na, K, Mg, Ca, Sr ve Ba) hidrasyona uğramış alüminosilikatlarıdır. Zeolitlerin kafes şeklindeki kristal yapıları, köşe paylaşımli oksijen atomları ile birbirine bağlanmış sonsuz uzunluktaki tetrahedral AlO_4 ve SiO_4 birimlerinden oluşmaktadır (Şekil 2.1.a). Zeolit iskeletindeki her bir AlO_4 birimi net bir negatif yük taşımakta ve bu yük iskelet dışında bulunan katyonlarla dengelenmektedir. Zeolitlerin yapısal formülü kristalografik birim hücreden türetilir:

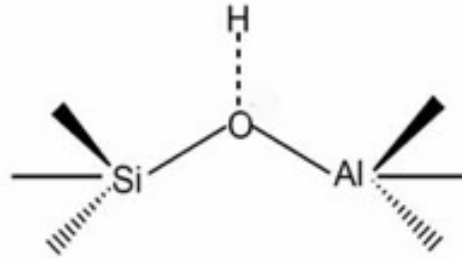


Bu formülde n: katyonun yükü; x ve y: birim hücredeki tetrahedral Al ve Si atomlarının sayısı; w: su moleküllerinin sayısıdır [1]. y/x (Si/Al) oranı, zeolitlerin özelliklerini belirleyen önemli bir parametredir. Bu oran genellikle 1-5 arasında değişir ancak bazı zeolitler için 10-100 arasında da olabilir.



a)

Şekil 2.1.a Zeolit yapısının ana yapıtaşı olan düzgün dörtyüzlü (PBU)



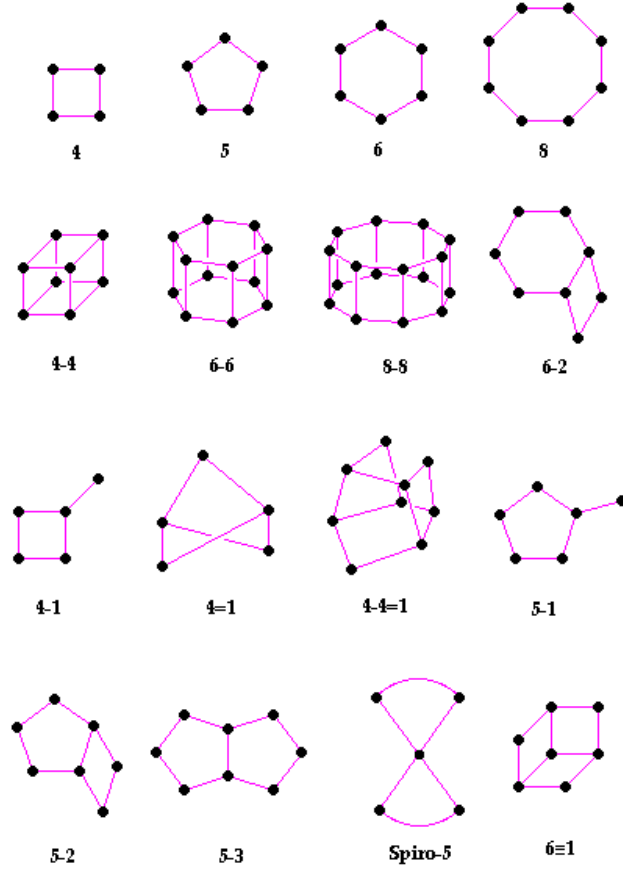
b)

Şekil 2.1 (b) Zeolitin kimyasal yapısı [2]

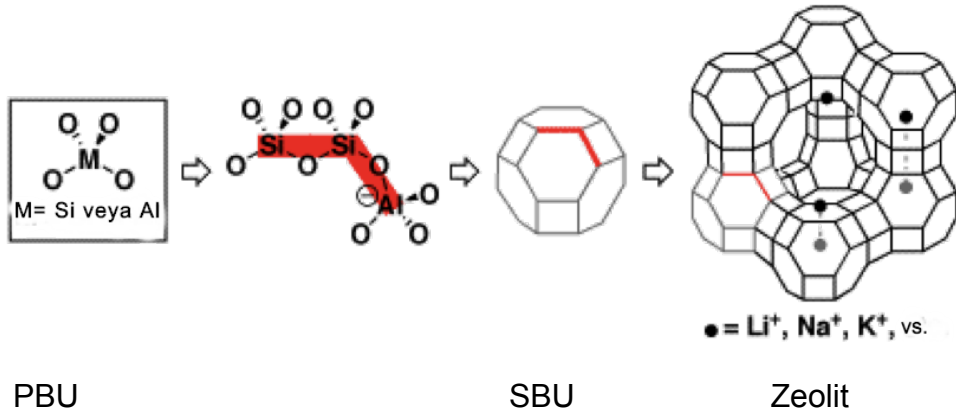
Zeolitlerin birincil yapı taşları (Primary Building Unit, PBU) düzgün dörtyüzlü birimler; ikincil birimleri ise (SBU, Secondary Building Unit) birincil birimlerin geometrik dizilimleridir. SBU'lar küp, hegzagonal prizmalar veya küp-oktahedral gibi basit yapılar olabilirler (Şekil 2.2). Zeolit yapıları ise tekrar eden bu SBU'lardan oluşurlar (Şekil 2.3). Zeolitler bu yapılara göre 8 gruba ayrılabilirler (Çizelge 2.1) .

Çizelge 2.1 Bazı basit SBU'lar ve kısaltmaları [3]

PBU sayısı	SBU Yapısı	Kısa Tanım
4	4 oksijenli halka	S4R
5	5 oksijenli halka	S5R
6	6 oksijenli halka	S6R
8	8 oksijenli halka	S8R
8	4-4 oksijenli halkalar	D4R
12	6-6 oksijenli halkalar	D6R
16	8-8 oksijenli halkalar	D8R



Şekil 2.2. Zeolit yapılarını oluşturan ikincil yapı birimleri (SBU'lar) [4]

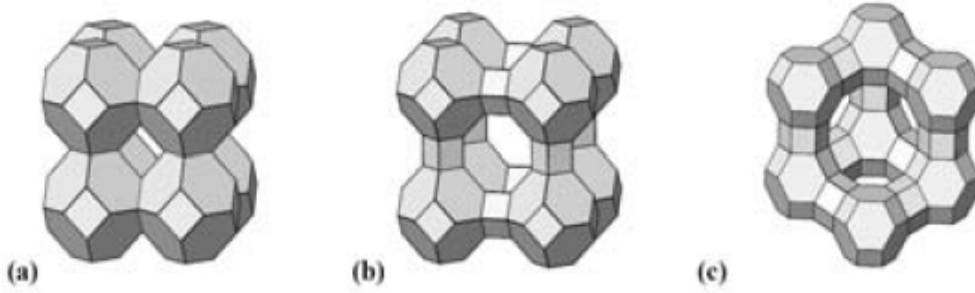


Şekil 2.3. Zeolit yapısının oluşumunun şematik gösterilişi [5]

Zeolitlerin yapısında, kationlar ve su molekülleri tarafından doldurulmuş, birbirine bağlı kanallar ve boşluklar bulunur. Bu boşlukların büyüklüğü zeolitin tipine bağlı olarak 0,3-20Å arasında değişir. Yapıdaki boşluk ve/veya kanallarda bulunan kationlar hareketlidir. Kanallar ve boşluklardan su geçirildiğinde, yapıdaki

katyonlar aynı yükü taşıyan başka iyonlarla geri dönüştürülebilir şekilde yer değiştirirler. Bu katyonların özellikleri zeolit yapısındaki kanal açıklığını önemli ölçüde etkiler.

Zeolitlerin kanal genişlikleri birkaç angström boyutundaki moleküllerin geçmesine uygundur. Zeolitlerin kristal yapısında yabancı iyon ya da moleküllerin yer alabileceği boşluk miktarı toplam hacmin % 20-50'si kadardır. Sıvı faz ile temas eden zeolitte gözeneklere su molekülleri ve diğer iyonların girişini sağlayan geçitler moleküler büyüklükte olup kristal yapıya bağlı olarak tek düzedir. Bundan dolayı, bu geçitlerden geçebilecek kadar küçük moleküller adsorplanır ya da yapıdaki bağlı iyonlarla yer değiştirebilir. Daha büyük moleküller ise dışarıda kalırlar. Şekil 2.4'de bazı zeolit türlerinin topografik yapıları görülmektedir.



Şekil 2.4. Bazı zeolit türlerinin topografik yapıları a) Sodalit, b) Zeolit A/ZK-4, c) Zeolit X/Y [2]

Günümüzde yaklaşık olarak 40 adet doğal zeolit ve Uluslararası Zeolit Birliği (IZA, International Zeolite Association) sınıflandırmasına göre yaklaşık olarak 130 farklı türde de yapay zeolit bilinmektedir [6,7] .

2.1.2. Zeolitlerin Özellikleri

2.1.2.1. İyon Değişirme Özellikleri

Düzenli dörtyüzlülerden oluşan zeolit iskeletine zayıf bağlarla bağlanmış olan Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ve K^+ gibi katyonlar “değişebilir katyonlar” olarak adlandırılırlar. Bu değişebilir katyonlar herhangi bir iyonun derişik bir çözeltisiyle temas ettirildiklerinde yapıdan uzaklaştırılabilir ya da değiştirilebilirler. Bu nedenle,

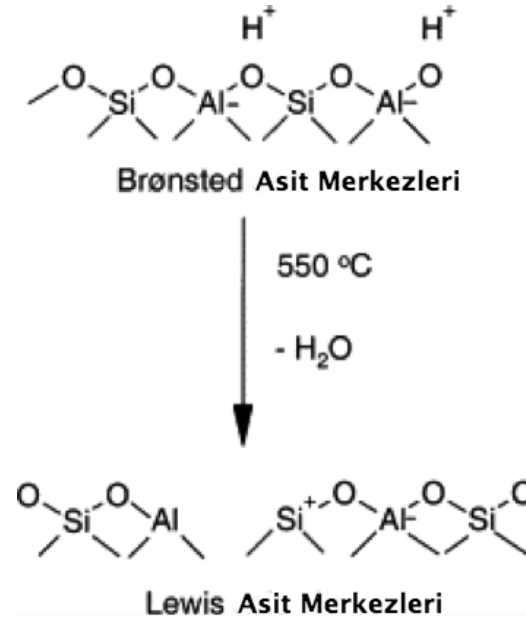
zeolitler etkili doğal iyon değiştiriciler olarak bilinirler. Zeolitlerin iyon değişim kapasitesi; katyonun türüne, sıcaklık ve katyon derişimi gibi faktörlere bağlıdır [8].

2.1.2.2. Adsorpsiyon zellikleri

Zeolitler elek yapısına sahiptirler. Bu zellikleri sayesinde sıvıları ve gazları adsorplayabilirler. Zeolit yapısında bulunan boşlukların yapısı tek düze olduğu için ancak bu boşluklardan geçebilecek büyüklükteki molekülleri adsorplayabilirler. Zeolitler, kristal yapılarının anyonik nitelikte olması ve bu yapıdaki yükü dengeleyen katyonlardan kaynaklanan bir elektriksel alan sebebi ile özellikle polar molekülleri adsorplama konusunda yüksek verime sahiptirler [9].

2.1.2.3. Katalizör zellikleri

Zeolitlerin moleküler elek yapıları ve yüksek asidik özellikleri katalizör olarak kullanılabilmelerini sağlayan özelliklerinin başında gelir. Zeolitler, Brönsted ve Lewis asidi özelliğine sahiptirler (şekil 2.5). Zeolitler, özellikle alkanların parçalanması ve izomerleşmesi, aromatik hidrokarbonların alkillenmesi gibi karbonyum iyonunun olduğu tepkimeler için son derece kullanışlı katalizörlerdir. Katalitik merkezler, yapıdaki katyonların bulunduğu bölgelerdir [10].



şekil 2.5. Zeolittteki Brönsted ve Lewis asit merkezleri

2.2. Zeolitlerin Kullanım Alanları

Gözenekli yapıları sayesinde zeolitlerin bir çok farklı kullanım alanları bulunmaktadır. En önemli kullanım alanları petrokimya, deterjanlar, su yumuşatması ve saflaştırılması, gazlar ve çözücülerin ayrıştırılması işlemleri olarak sıralanabilir. Zeolitler ayrıca tarım, hayvancılık, atıkların depolanması ve inşaat alanlarında da kullanılmaktadırlar [6,7]. Son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde durumuna gelen doğal zeolitlerin başlıca kullanım alanları: kirlilik kontrolü, enerji, tarım-hayvancılık, maden-metalurji ve diğer alanlar olmak üzere 5 ana bölümde toplanabilir.

2.2.1. Kirlilik Kontrolü

Zeolitler iyon değiştirme ve adsorpsiyon özellikleri nedeniyle kirlilik kontrolünde gittikçe artarak kullanılmaktadır. Bu amaçla sudaki radyoaktif atıkların tutulmasında, atık sularındaki metal iyonlarının ve azot bileşiklerinin tutulmasında, baca gazlarının adsorplanmasında, petrol sızıntılarının temizlenmesinde, çöp depolamada ve oksijen üretiminde zeolitler kullanılmaktadır.

2.1.2.2. Enerji

Enerji sektöründe zeolitler kömür gazlaştırmada, azotoksit ve hidrokarbonların temizlenmesinde, doğal gaz saflaştırmasında, karbondioksidin uzaklaştırılmasında, güneş enerjisi üretiminde ısı değiştirici olarak ve petrol ürünleri üretiminde katalizör olarak kullanılmaktadır.

2.1.2.3. Tarım ve Hayvancılık

Zeolitler gübrelerin kötü kokusunu gidermek, içeriğini kontrol etmek ve asitli volkanik toprakların pH'ının yükseltilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Doğal zeolitler gübreleme ve toprak hazırlanmasında gübre taşıyıcısı ve tarımsal mücadelede ilaç taşıyıcısı olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca, besicilikte hayvan yemi katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.

2.1.2.4. Madencilik ve Metalurji

Zeolitler madencilikte, maden yataklarının aranmasında ve metalurjide bazı ağır metallerin tutulmasında kullanılmaktadır.

2.1.2.5. Diğer Kullanım Alanları

Zeolitlerin kağıt sektörü, inşaat sektörü, sağlık sektörü, deterjan sektörü gibi pek çok alanda kullanımı söz konusudur. Zeolitler kağıt üretiminde katkı maddesi olarak, inşaat sektöründe beton katkı maddesi olarak, sağlık sektöründe diş macunu ve ilaç üretiminde, deterjan sektöründe ise fosfatların yerine kullanılmaktadır [10].

2.1.3. Zeolit Sentezi

Günümüzde yapay zeolitler doğal zeolitlere oranla daha sık kullanılmaktadırlar. Bunun başlıca sebebi, yapay zeolitlerin saf kristal yapısına ve dar bir parçacık boyutu dağılımına sahip olmalarıdır. Ayrıca yapay zeolitler ihtiyaca göre istenen kimyasal yapıda ve gözenek boyutlarında sentezlenebilmektedirler. Sentetik zeolitler, Union Carbide firması tarafından 1950'li yıllarda piyasaya sürülmeye başlanmıştır. Halen ticari olarak kullanılmakta olan yapay zeolitler: Linde A tipi (LTA), Linde X tipi (Al'ce zengin FAU), Linde Y tipi (Si'ca zengin FAU), Linde B tipi (zeolit P), ZSM-5 (MF1), Linde F tipi (EDI), Linde L tipi (LTL), Beta (BEA), Linde W tipi (MER) ve SSZ-32 (MTT) dir.

Geleneksel zeolit sentezi alümina ve silika çözeltilerinin alkali hidroksitler ve/veya organik bazlar eşliğinde karıştırılmasından elde edilen alüminasilikat jellerinin hidrotermal yöntemle kristallendirilmesine dayanır. Oluşan zeolit türü aşağıdaki faktörlerden etkilenir.

- Sentez sırasında kullanılan kimyasallar, Zeolit sentezi inorganik bileşenlerle olduğu gibi organik bileşenlerle de gerçekleştirilmektedir. Anorganik bileşenler daha yüksek oranda hidroksillenmiş yüzeyler oluştururken organik bileşenler kullanıldığında metaller yapıya daha kolay dahil olurlar.
- Tepkime sıcaklığı. Kristallenme hızı tepkime sıcaklığı ile doğru orantılıdır Ancak çekirdeklenme hızı sıcaklık ile ters orantılıdır.
- Tepkime karışımının pH değeri. Zeolit sentez tepkimeleri pH>10 ortamda gerçekleştirilir [2].

Endüstriyel ölçekte zeolit sentezindeki en büyük sorun sentez için gerekli saf bileşenlerin özellikle silika kaynaklarının bulunabilirliği ve maliyetidir. Yapay zeolitlerin saf kimyasal bileşenler kullanılarak üretilmesi pahalı bir işlemdir. Bu

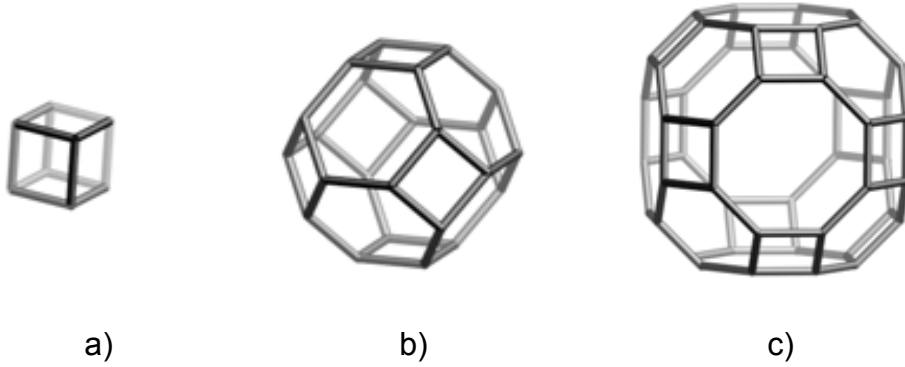
yüzden kil mineralleri, doğal zeolitler, kömür külü, kuru atık tesislerinin külleri gibi ucuz fakat saf olmayan bileşenler zeolit sentezinde kullanılmaktadırlar.

Kil mineralleri kullanılarak zeolit sentezinin bir örneği kaolin kullanılarak zeolit sentezlenmesidir. Kaolin, yapısında $Al(O,OH)_6$ oktahedral tabakalarıyla birleşmiş SiO_4 tetrahedral tabakaları içermektedir. Kaolin kullanılarak sentezlenen zeolitler kaolin yapısında eser miktarda bulunan demir, kalsiyum, magnezyum gibi elementleri safsızlık olarak içerirler.

Kül kullanılarak zeolit sentezi için bugüne kadar 5 farklı yöntem geliştirilmiştir. Elektrik üretiminde kullanılan kömürün yanması sonucu oluşan küller genellikle SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 içermektedir. Sentez için kül kullanılması durumunda kullanılacak külün içeriğindeki SiO_2/Al_2O_3 oranının belirli bir zeolit yapısı elde etmek için uygun olup olmadığı analiz edilmelidir [2].

2.1.4. Linde A Tipi Zeolitin Özellikleri

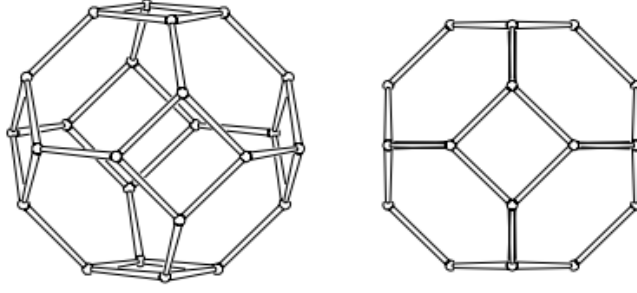
LTA, Si:Al:Na = 1:1:1 oranına sahip en basit sentetik zeolitlerdendir. Şekil 2.6'da LTA'yı oluşturan yapı birimleri görülmektedir [11].



Şekil 2.6. LTA yapısını oluşturan SBU'lar

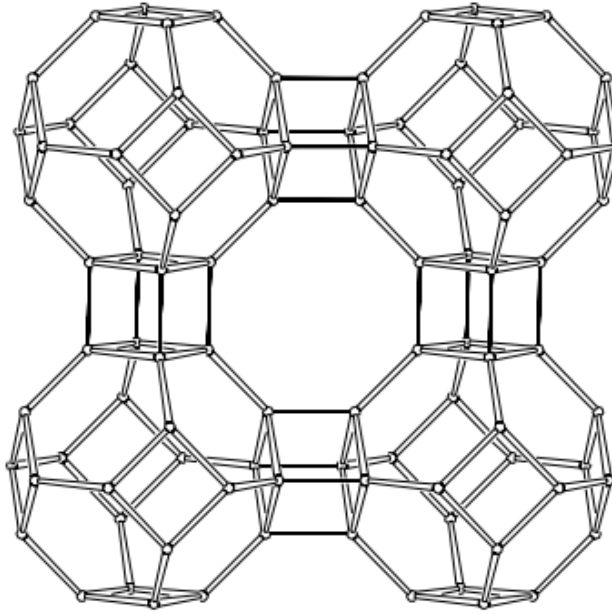
LTA'nın yalancı birim hücresi 12 SiO_2 ve AlO_2 birimden oluşur. Büyük boşlukların (α kafesi) çapı 11,4 Å; küçük boşlukların (β kafesi) çapı 6,6 Å ve gözenek açıklığı 4,1 Å dir. Yalancı birim hücre gerçek birim hücrenin 1/8'i olan $Na_{12}[Al_{12}Si_{12}O_{48}] \cdot 27H_2O$ kimyasal bileşimine sahiptir [11] .

Kübik LTA yapısı 24 adet metal atomu içeren sodalit yapılarından oluşturulabilirler. Şekil 2.7'de bu sodalit yapıları görülmektedir [12].



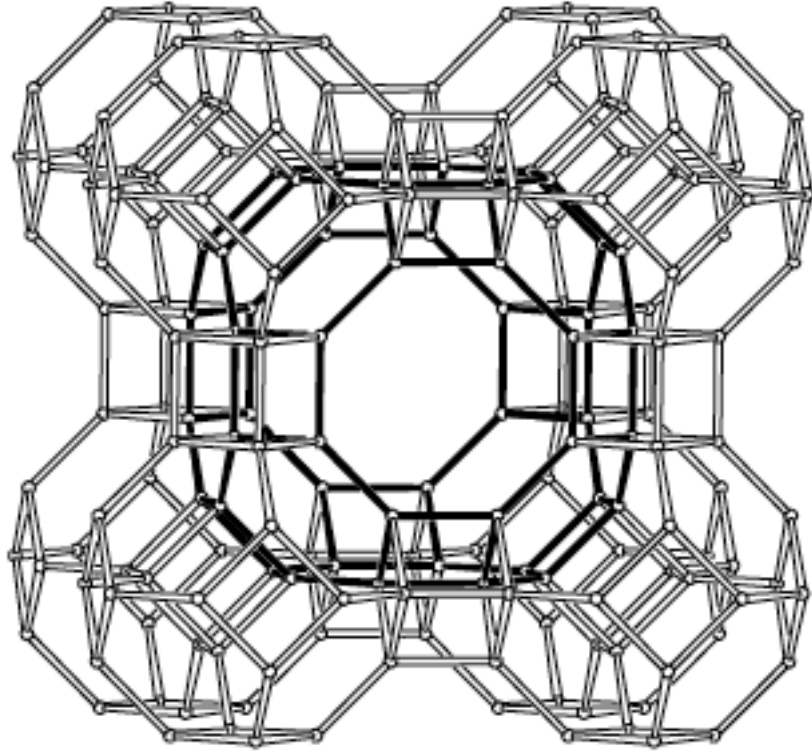
Şekil 2.7. LTA yapısını oluşturan sodalit kafes

LTA yapısının oluşumu için sodalit kafeslerin çift 4'lü halkalarla birbirlerine bağlanmaları gerekmektedir. Bu bağlanmanın nasıl olduğu Şekil 2.8 de gösterilmiştir [12].



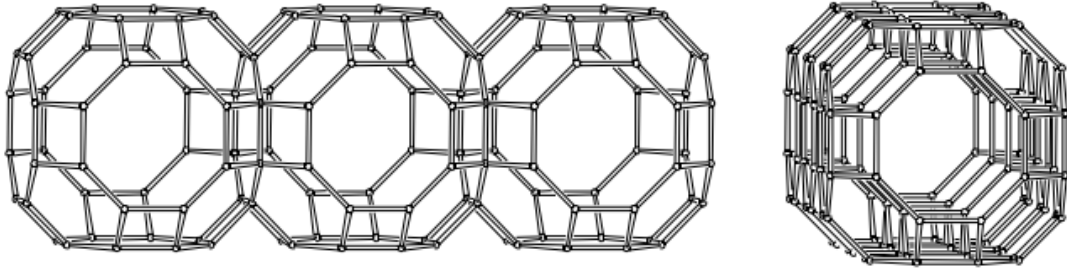
Şekil 2.8. LTA yapısını oluşturan sodalit kafeslerin birbirlerine bağlantısı [12]

Şekil 2.7'de gösterilen birim hücrelerin 8 tanesinin birleşmesi ile LTA yapısı tam olarak oluşmuş olur ki bu yapı Şekil 2.9.a'da gösterilmiştir. İdeal LTA hücresi kübik yapıya, Pmm kübik kristal sistemine ve 11.9 Å kenar uzunluğuna sahiptir [12].



a)

Şekil 2.9.a. Birim hücrelerin birleşmesi ile oluşan LTA yapısı [12]



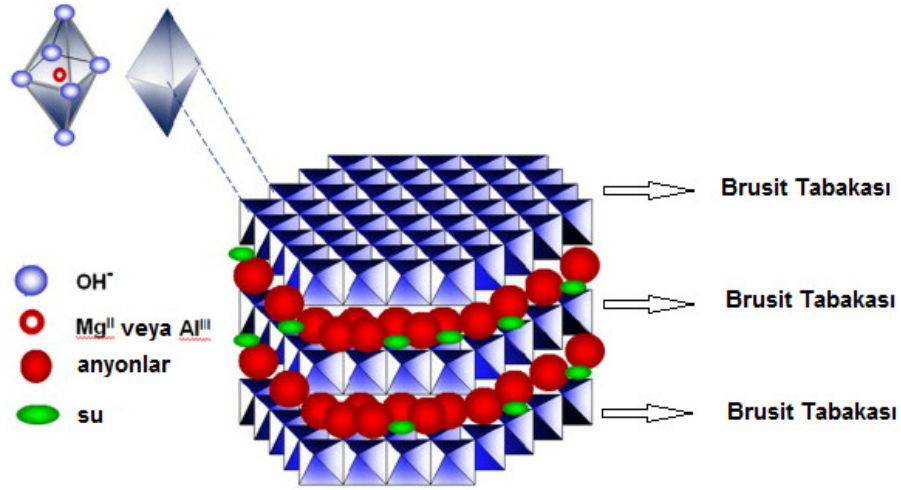
b)

Şekil 2.9.b. LTA yapısında kanal ve boşlukların oluşumunun şematik gösterilişi [12]

2.2. Tabakalı Çift Hidroksitler

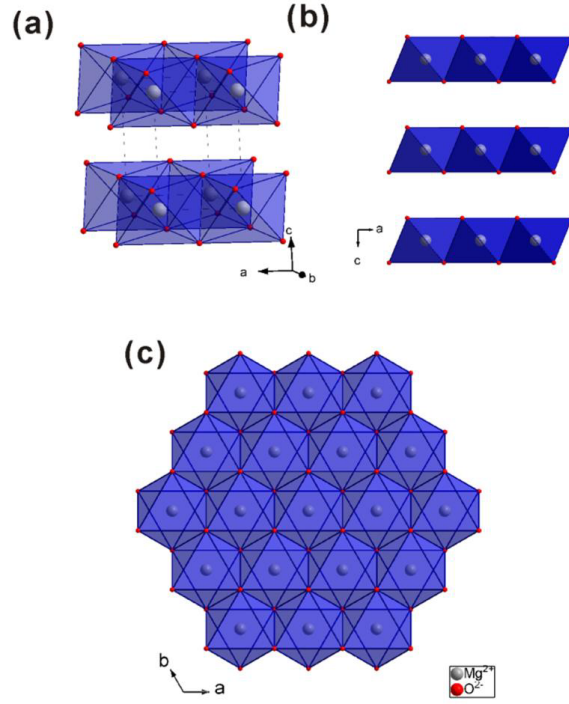
2.2.1. Yapıları ve Genel Özellikleri

“Tabakalı Çift Hidroksitler” doğada mineral olarak (Hidrotalsit, Şekil 2.9) bulunabildiği gibi laboratuvar ortamında da sentezlenebilen tabakalı yapıdaki maddelerdir. Genel formülleri $M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2^{x+}[A^{n-}_{x/n} \cdot yH_2O]^{x-}$ şeklinde olup M^{III} ve M^{II} üç ve iki değerli metal katyonlarını, A^{n-} ise tabakalar arasındaki pozitif yükü dengeleyen anorganik veya organik anyonu temsil etmektedir [13].

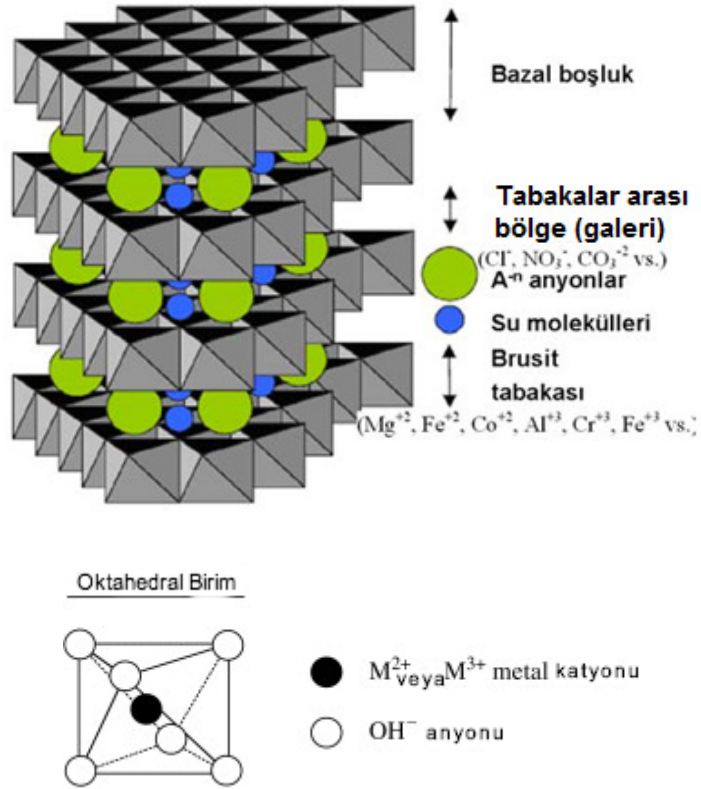


Şekil 2.9. Hidrotalsit mineralinin yapısı [14]

TÇH'lerin yapısı, brusit $[Mg(OH)_2]$ benzeri pozitif yüklü metal hidroksit tabakalarından ve tabakalar arasında yük dengeleyici olarak bulunan anyonlar ile su moleküllerinden oluşur. TÇH'lerin tabaka yapısı, merkezinde M^{II} iyonları, köşelerinde hidroksit grupları bulunan sonsuz uzunlukta ve kenar paylaşımlı oktahedralardan oluşmaktadır (Şekil 2.10). M^{II} iyonlarının bir kısmının M^{III} iyonlarıyla yer değiştirmesiyle tabakalar artı (+) yüklü hale gelirler. Bu artı yükü dengelemek için tabakalar arasındaki galerilere anyonlar yerleşir (Şekil 2.11).



Şekil 2.10. Brusit yapısının a) üç boyutlu görünümü, b) b-ekseninden görünümü, c) c-ekseninden görünümü [15]



Şekil 2.11. TÇH'nin yapısı [16]

Bu yapıda tabakalar arasında bir çok değişik türde anyon tutulabilir. TÇH'lerin bu özellikleri sayesinde

- Adsorblayıcı malzeme [17]
- Endüstriyel tepkimelerde katalizör [18]
- İlaç taşıyıcı [19]
- İstenmeyen anyonların sulardan uzaklaştırılmasında [20]
- Anyon değiştirici ve biyolojik aktif maddeler olarak geniş bir kullanım alanları vardır [21]

2.2.2. TÇH Sentezi

TÇH'lerin sentezi için en sık kullanılan yöntem birlikte çöktürme yöntemidir. Bu yöntemle sentezlenecek TÇH'nin bir çok özelliği ihtiyaca göre ayarlanabilmektedir [13]. TÇH sentezinde ayrıca hidrotermal tepkime, tuz oksitleri ile tuz hidroksitleri yöntemi ve sol-gel gibi yöntemler de kullanılmaktadır.

2.2.2.1. Birlikte Çöktürme Yöntemi

Birlikte çöktürme yöntemi genellikle bir baz çözeltisi ile metal tuzlarından oluşan bir çözeltinin karıştırılmasıyla kristal oluşumu gerçekleşmesi şeklinde olur. Ortamdaki katyonların hepsinin eş zamanlı olarak çökmesini garantilemek için işlemin süper doygunlukta yürütülmesi gerekmektedir. Bu koşulu sağlamak için çözeltinin pH'ı, çözünürlüğü en yüksek olan hidroksitin oluştuğu değere eşit veya bu değerin üzerinde tutulur [22].

Birlikte çöktürme yöntemi pH sabit tutularak veya değişken pH'ta yürütülebilir. Bunlardan sabit pH yöntemi değişken pH yöntemine göre kontrollü bir sentez sağlar. Değişken pH yönteminde metal katyonları yüksek süper doygunlukta oluştukları için hızlı bir şekilde kristallenmeye uğrarlar ve bu durum elde edilen ürünün düşük kristalin yapıda olmasına sebep olur. Ayrıca, pH değeriindeki değişimler $M(OH)_2/M(OH)_3$ safsızlıklarının oluşmasına sebep olabilir [22].

Değişken pH yönteminin aksine sabit pH yönteminde M^{II}/M^{III} oranı tam olarak kontrol edilebilir. Bu yöntemde kristal büyüme hızı nükleasyon hızından yüksek olduğu için kristalinitesi daha yüksek ürünler elde edilebilmektedir [23].

2.2.2.2. İyon Değişimi

İyon değişimi; yüksek iyon değişim kapasitesine sahip TÇH'lerin hazırlanması için sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Özellikle birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanamayan, tabakaları arasına organik anyonlar içeren TÇH'lerin sentezinde son derece kullanışlıdır. TÇH'lerin anyonlara karşı seçicilikleri iyonik çapın azalmasıyla ve yükün artmasıyla artar. TÇH'lerin anyon seçiciliği $\text{CO}_3^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$ sırasıyla gerçekleşmektedir. Bu nedenle iyon değişim tepkimelerinde genellikle NO_3^- iyonu destekli TÇH'ler kullanılır [13, 22].

2.2.2.3. Hidrotermal Yöntem

Bu yöntem özellikle TÇH için düşük yönelimi olan iyonları içeren TÇH'lerin sentezinde kullanışlıdır. Bu yöntemde genellikle ortamda yarışan herhangi bir anyon oluşmasını önlemek için çözünmeyen hidroksitler (magnezyum ve alüminyum hidroksitler gibi) kullanılır. Böylece elde edilecek TÇH'lerin kristal boyutu, kristalinitesi gibi parametreler rahatça kontrol edilebilir.

2.2.2.4. Yeniden Yapılandırma Yöntemi

Bu yöntemde TÇH tabakaları arasında bulunan su molekülleri ve anyonların yapıdan uzaklaşmalarını sağlamak için 400-500°C sıcaklıklara çıkılır. Bu işlem sonrasında aktifleşmiş tabakalı hidroksitler elde edilir. Bu şekilde aktifleştirilmiş TÇH, tekrar su molekülleri ve istenilen anyonlarla etkileşime sokulduğunda başlangıçtaki TÇH yapısını tekrar kazanırlar. Bu yöntem uygulanırken kullanılan TÇH'nin yeniden yapılandırma işlemi yapılanaya kadar hava ile temas etmemesine dikkat edilmedilir. Aksi halde havada bulunan karbondioksit aktifleştirilmiş TÇH tabakaları arasına girerek elde edilecek üründe safsızlıklara sebep olur. Yeniden yapılandırma yöntemi özellikle TÇH'ye karşı düşük yönelimli ve/veya alkalın ortamda kararsız anyonları içeren TÇH'lerin sentezinde kullanılır.

2.2.3. TÇH'lerin Kullanım Alanları

2.2.3.1. Çevresel Uygulamalar

TÇH'ler yüksek anyon değişim kapasitesine ve büyük yüzey alanlarına sahip materyallerdir. Bu özellikleri ekolojik olarak zararlı anyonların seyreltik atık sulardan uzaklaştırılmasında anyon değiştirici ve adsorbant olarak kullanılmalarını sağlamaktadır.

2.2.3.2. Su Arıtması

TÇH'ler Cl^- , Br^- , ve SO_4^{2-} gibi basit anorganik anyonların [22] ve oksometalatlar ve anyonik geçiş metal kompleksleri gibi daha büyük iyonların sulardan uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır [16]. CO_2 içermeyen ortamda sentezlenen ve klor veya nitrat içeren TÇH'lerin iyon değişimi uygulamalarında en etkili TÇH türleri oldukları saptanmıştır [22]. Arsenit, arsenat, kromat, fosfat, borat, nitrat, selenit, selenat, iyodat ve molibdat gibi tehlikeli oksianyonların, TÇH'lerin iyon değiştirme özelliği kullanılarak sulardan uzaklaştırılabildiği gösterilmiştir [24]. TÇH'ler anyonik pestisitlerin adsorplanması konusunda en uygun maddeler arasında görülmektedir [25]. Ayrıca, TÇH'lerin hidrofobik organik bileşiklere bağlanmada etkilerinin düşük oldukları gözlemlenmiştir. Bu sorunun üstesinden, TÇH'lerin anyonik yüzey aktif maddelerle modifiye edilmesiyle gelindiği ortaya konulmuştur [26].

2.2.3.3. CO_2 Ayrıştırılması ve Tutuklanması

TÇH'ler yüksek sıcaklıktaki baca gazlarından karbondioksitin ayrıştırılması ve tersinebilir adsorpsiyonunda kullanmak için yapısal ve yüzeysel olarak uygun özelliklere sahiplerdir [27]. Bu işlemlerde kullanmadan önce CO_2 tutma kapasitesinin arttırmak için kalsinasyon işlemi uygulamak gereklidir. TÇH'lerle CO_2 adsorplanması üzerine ortamdaki suyun etkisi olmadığı görülmüştür, ayrıca bu malzemeler yüksek geri dönüşebilirliğe ve kolay rejenerasyona uğrama yeteneklerine sahiplerdir. Bu özellikleri zeolit ve aktif karbon gibi yüksek sıcaklık adsorbantlarına karşı üstün yönleridir [28].

2.2.3.4. Endüstriyel Uygulamaları

TÇH'lerin kalsine edilmeleri durumunda, yüksek yüzey alanlı katalizör destekleyici veya katalizör özellikli oksit karışımları ortaya çıkar. Ayrıca tabakalarında geçiş metal iyonlarını barındırabilirler ki bu durumda belli bir asidik özellik de kazanırlar ve böylece redoks tepkimelerinde aktivite gösterirler. TÇH'lerin kontrollü kalsinasyonu sonrası elde edilen oksit karışımlarının polimerleşme, aldol kondenzasyonu, metan veya hidrokarbon buhar sentezi (Fischer-Tropsch), metanol sentezi, N₂O ayrıştırılması gibi kullanım alanları mevcuttur [29].

2.2.3.5. Biyomedikal Uygulamaları

Bugüne kadar Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O formüllü TÇH biyomedikal alanda en çok kullanılan TÇH olmuştur. Bu TÇH, sahip olduğu yüksek antiasit aktivitesi ile nötürleştirici bir maddedir ve biyo uyumludur. Antiasit aktivitesi tabakalar arasındaki iyonların türleri değiştirilerek kontrol edilebilir. Bu amaçla hazırlanan TALCID™ gibi antiasit ilaçları yaygın olarak kullanılmaktadır.

TÇH'lerin biyomedikal alandaki bir başka kullanım alanlarında biyolojik aktivitesi olan moleküllerin tabakalar arasına tutuklanması, taşınması ve istenilen özelliklere göre salınımıdır. Bu amaçla non-steroidal antiinflamatuvar, porfirinler, DNA ve diğer nükleotidler, aminoasitler, polisakkaritler ve vitaminler gibi bir çok farklı etken maddenin TÇH tabakaları arasına sokulması üzerine çalışmalar yapılmıştır [30].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Maddeler

Alüminyum klorür ($\text{AlCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Riedel-de Haen), magnezyum klorür ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Riedel-de Haen), sodyum alüminat ($\text{NaO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich), smonyum pentaborat ($(\text{NH}_4)\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich) sodyum metasilikat ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich), sodyum hidroksit (NaOH, Merck), karmin ($\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{13}$, Sigma-Aldrich), fenol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$, Merck), tri-sodyum sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, Fluka), sodyum nitroprussiyat ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Fluka) alındığı gibi kullanıldı. Bütün deneysel çalışmalar dekarbonize deiyonize su kullanılarak yapıldı.

3.2. Linde A Tipi Zeolit (LTA) Sentezi

Kullanılacak olan zeolit'in sentezi Uluslararası Zeolit Birliği'nin (International Zeolite Association) internet sitesinde yayınladığı tarife göre gerçekleştirildi [31]. 0,72 g NaOH 80mL suda çözüldü ve çözelti 2'ye ayrıldı. Birisine 6,23 g sodyum alüminat ($\text{NaO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ve diğerine 15.5 g sodyum metasilikat ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) eklendi, iki çözelti karıştırıldı ve 40 mL su ile rodajlı balona konuldu. Geri soğutucu altında 100°C 'de 4 saat karıştırıldı ve oda sıcaklığında bir gün daha karıştırıldıktan sonra üç gün dinlendirildi. Bu sürenin sonunda çözelti santrifüj işlemi ile yıkama suyu pH'ı 9'un altına düşene kadar yıkandı ve desikatörde kurutuldu.

3.3. Klorlu TÇH (Cl-TÇH) Sentezi

20.1 g magnezyum klorür ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve 11.8 g alüminyum klorür ($\text{AlCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 40'ar mL suda çözüldü. Elde edilen metal çözeltileri sodyum hidroksit çözeltisi (14.6g NaOH + 180 mL su) ile çözelti pH'ı 10'da sabit tutularak metal çözeltileri tamamen bitene kadar yavaş yavaş karıştırıldı. Bu işlem sırasında sodyum hidroksit çözeltisinden 154 mL kullanıldı. Elde edilen çözelti 90°C 'de 4 saat geri soğutucu altında azot atmosferinde karıştırıldı. Daha sonra 22 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 10 gün boyunca dinlendirildi ve su ile santrifrüjlenip yıkandı.

3.4. LTA– TÇH Kompozit Sentezi

3,05 g zeolit ile 1,56 g TÇH 40 mL su içerisinde karıştırıldı ve basınçlı reaktörde 150°C sıcaklıkta 48 saat boyunca karıştırıldı. Elde edilen örnek su ile yıkanıp kurutuldu.

3.5. Karakterizasyon Çalışmaları

3.5.1. Kimyasal Analizler

Mg, Al, Si ve Cl tayinleri, kütle aralığı 5-270 amu ve gözlenebilme sınırı ng/L düzeyinde olan Perkin Elmer DRC II model ICP-MS cihazı ile yapıldı.

3.5.2. Isısal Analizler

Isısal analizler Shimadzu DTG-60H sisteminde dinamik azot atmosferinde (100mL/dk), 900°C'ye kadar 10°C/dk ısıtma hızında gerçekleştirildi.

3.5.3. FT-IR Analizleri

FT-IR spektrumları Perkin-Elmer SpectrumOne cihazında 400-4000 cm⁻¹ aralığında KBr disk tekniği ile kaydedildi.

3.5.4. PXRD Analizleri

Toz X-ışını kırınım desenleri Rigaku D/MAX-2200 diffraktometre ile Cu K α ışınması ($\lambda=1,54056$ Å) kullanılarak kaydedildi. Diyagramlar 2teta=2-70° aralığında, 2°/dk tarama hızında ve 1 s sabit zaman aralığında kaydedildi.

3.5.5. Zeta Potansiyel Ölçümleri

Zeta potansiyel ölçümleri, MALVERN Nano ZS90 cihazında, 25°C'de, dielektrik sabiti 78.5, viskozitesi 0.8872 cp, ve RI değeri 1.330 olan su ortamında yapıldı.

3.5.6. Yüzey Karakterizasyon Analizi

Zeolit ve Zeolit-TÇH örneklerinin BET yüzey karakterizasyonları Quantachrome Autosorb 6B cihazı ile büyük mikro gözeneklerin de gözlenebildiği mezo gözenek analizi ile gerçekleştirildi. Örnekler 80°C'de dört saat ön ısıtma/degaz işlemine tabi tutulduktan sonra yüzey alanı analizi gerçekleştirildi.

3.5.7. SEM Analizleri

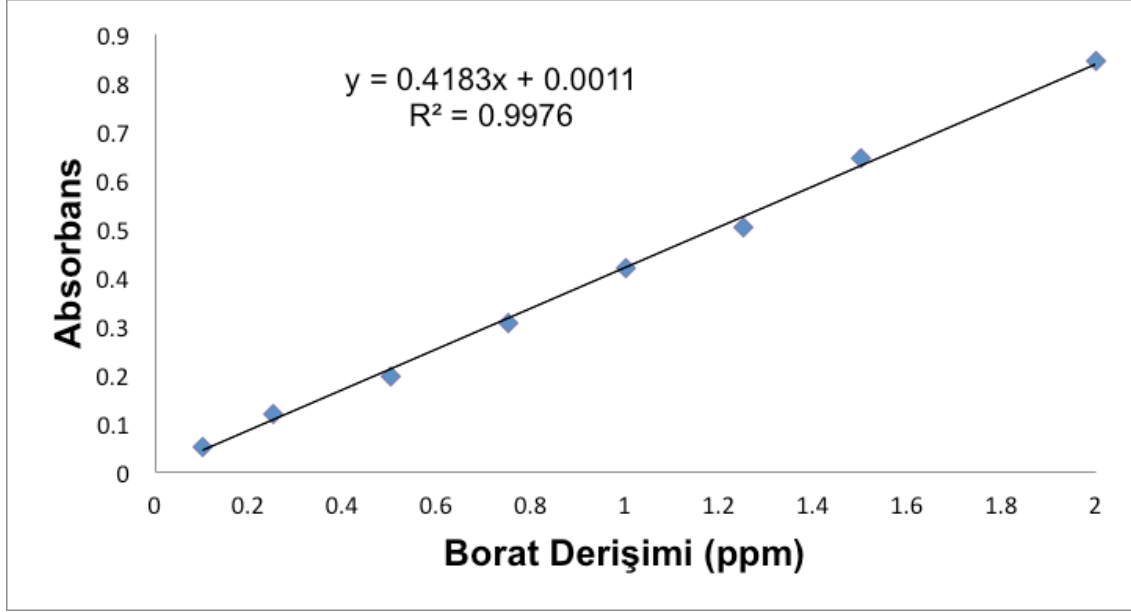
SEM analizleri FEI Quanta 200 FEG ve Carl Zeiss EVO 50 EP (Silicondrift detector) cihazları ile karbon kaplama yöntemi kullanılarak yapıldı. Ayrıca örneklerin SEM analizleri sırasında EDS analizleri de yapıldı.

3.5.8. Adsorpsiyon Deneyleri

Hazırlanan Zeolit-TÇH kompozitleriyle amonyum pentaborat çözeltilerinden amonyum ve borat iyonlarının adsorpsiyonu, borat katyonları için “**karmin yöntemi**” (bkz. 3.5.8.1.) ve amonyum anyonları için “**indofenol yöntemi**” (bkz. 3.5.8.2.) uygulanarak T80+ UV/VIS Spectrometer PG Instruments cihazı ile izlendi. Adsorpsiyon deneylerinde öncelikle elde edilen kompozit ve kompoziti oluşturan zeolit ve TÇH bileşenleriyle zamana bağlı olarak amonyum ve borat adsorpsiyonu ölçüldü. Bu deneyler her bir örnek için 50 mL’lik üç farklı derişimde amonyum pentaborat çözeltisi kullanılarak yapıldı ve böylece adsorpsiyon deneylerinin gerçekleştirileceği optimum süre bulundu. Daha sonra her üç örneğin belirlenen bu adsorpsiyon süresinde farklı iyon derişimlerindeki adsorpsiyon miktarları ölçüldü. Son olarak adsorban miktarının adsorpsiyon üzerine etkisini ölçmek için farklı miktarlarda adsorban kullanılarak adsorpsiyon deneyleri tekrar edildi.

3.5.8.1. Karmin Yöntemi

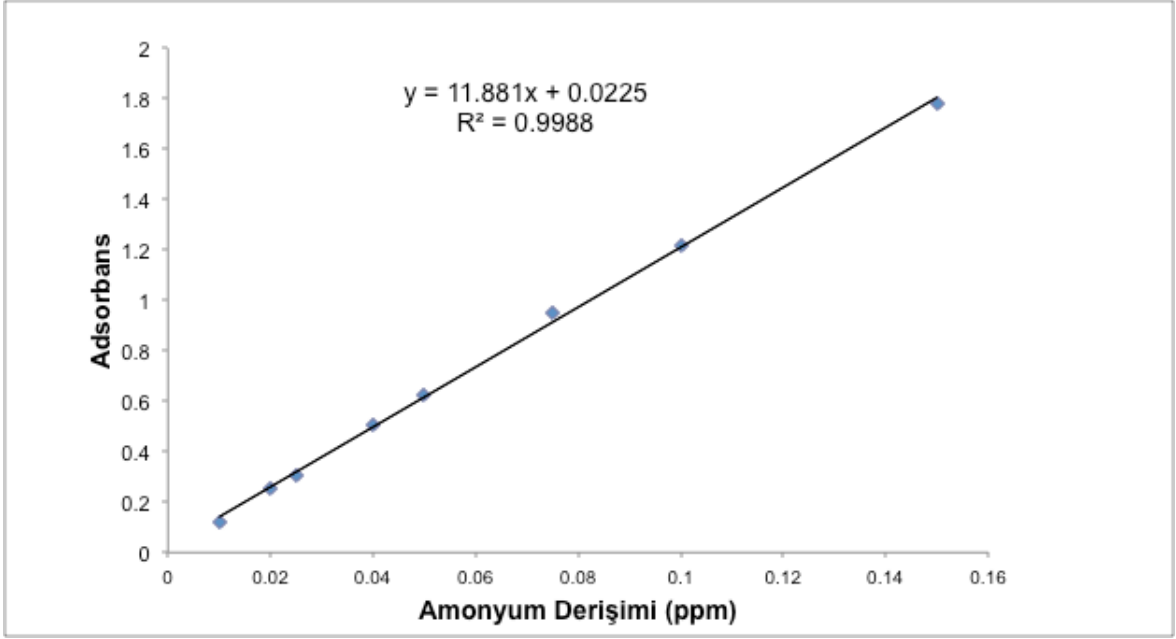
2 mL borat çözeltisinin üzerine 0.1mL HCl çözeltisi (1 mL derişik HCl + 11mL deiyonize su) eklendi. Bu çözeltinin üzerine 10 mL derişik H₂SO₄ eklendi ve elde edilen çözelti oda sıcaklığına soğutuldu. Bu çözeltinin üzerine 10 mL karmin çözeltisi (250 mL derişik H₂SO₄’te çözülmüş 0,23 g karmin) eklendi. 1 saat sonunda çözeltinin 585nm’deki absorbanı ölçüldü. Adsorpsiyon hesaplamalarında Şekil 3.1’de gösterilen ve standart amonyum pentaborat çözeltisi ile elde edilen kalibrasyon eğrisi kullanıldı [32].



Şekil 3.1. Standart amonyum pentaborat çözeltisi ile elde edilen pentaborat kalibrasyon eğrisi

3.5.8.2. İndofenol Yöntemi

Analizi yapılacak örnekten 10 mL alınarak bir behere aktarıldı. Üzerine önce 0,4 mL fenol çözeltisi (10 g fenol hacmi 100 mL olacak şekilde % 95 etil alkol'de çözüldü) ve sonra 0,4 mL nitro ferrisiyanat çözeltisi (1 g nitro ferrisiyanat + 200 mL deiyonize su) eklendi. Bu çözeltinin üzerine 1 mL oksitleyici reaktif (100 mL suda çözülmüş 20 g trisodyum sitrat + 5 g sodyum hidroksit'ten elde edilen çözeltinin 10 mL'sinin 2,5 mL % 5'lik sodyum hipoklorit çözeltisi ile karıştırılmasıyla elde edildi) eklendi. Elde edilen örnek çözeltileri 2 saat ağızları kapalı bir şekilde karanlıkta bekletildikten sonra 630 nm'deki absorbanları ölçüldü. Adsorpsiyon hesaplamalarında Şekil 3.2'de gösterilen ve standart amonyum pentaborat çözeltisi ile elde edilen kalibrasyon eğrisi kullanıldı [33].



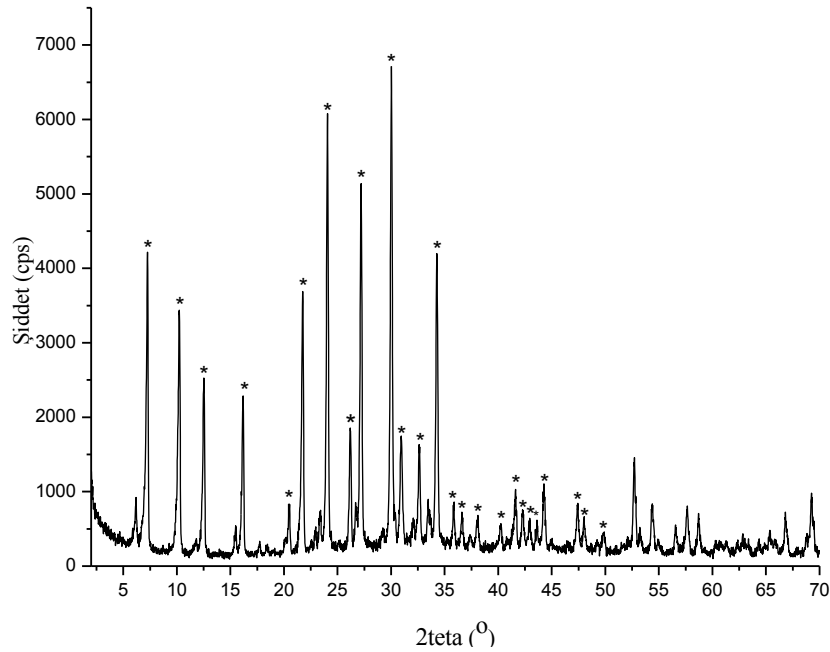
Şekil 3.2. Standart amonyum pentaborat çözeltisi ile elde edilen amonyum kalibrasyon eğrisi

4. DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMALAR

4.1. Zeolitin Karakterizasyonu

4.1.1. Toz X-Işını Kırınım Deseni Analizi

Sentezlenen zeolit örneğinin toz XRD deseni Şekil 4.1'de görülmektedir. Yansıma piklerinin keskinliği sentezlenen zeolit örneğinin yüksek kristaliniteye olduğuna işaret etmektedir. Gözlenen kırınım deseni Çizelge 4.1'de verilen ve LTA'ya ait referans değerleri ile uyumludur. LTA'nın $2\theta = 7.18, 10.24, 12.46, 16.18, 21.74, 23.99, 27.11, 30.04$ ve 34.26 değerlerindeki karakteristik yansımaları görülmektedir [34]. Bu bilgilere dayanılarak LTA örneğinin başarı ile sentezlendiği söylenebilir.



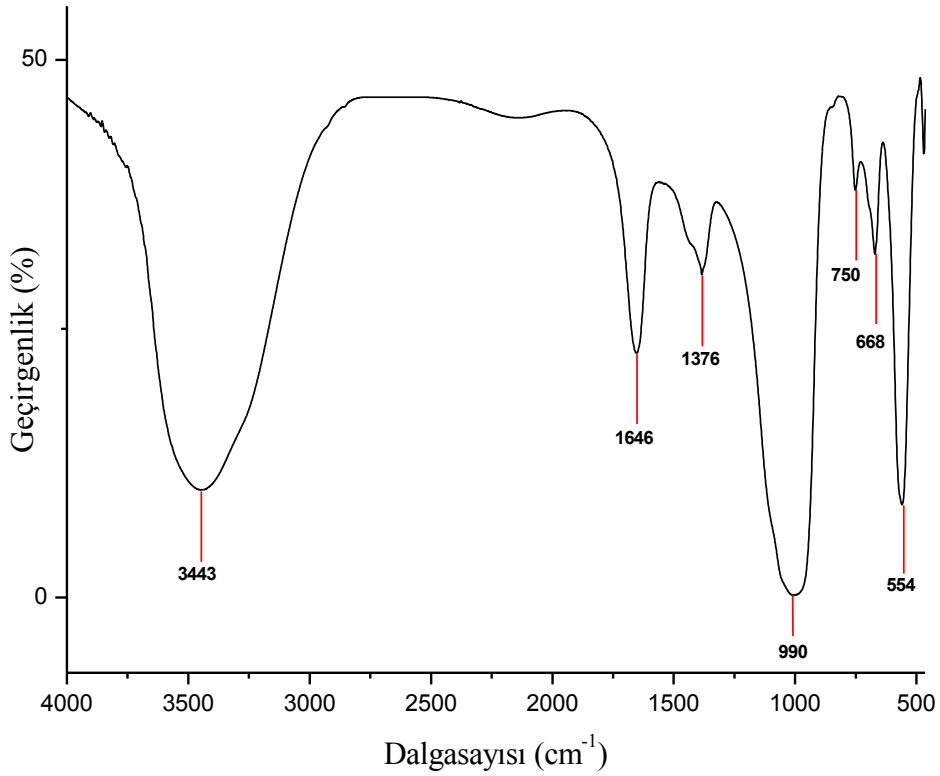
Şekil 4.1. Sentezlenen Zeolit'in toz XRD deseni

Çizelge 4.1: LTA referans değerleri [34]

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	<i>I_{rel}</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	<i>I_{rel}</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	<i>I_{rel}</i>	
2	0	0	7.18	12.305	6	100.0	8	2	2	30.83	2.900	24	5.4	8	6	6	42.85	2.110	24	2.3	
2	2	0	10.17	8.701	12	51.3	6	6	0	30.83	2.900	12	2.3	10	6	0	42.85	2.110	24	1.2	
2	2	2	12.46	7.104	8	31.8	6	6	2	31.70	2.823	24	0.2	10	6	2	43.51	2.080	48	1.8	
4	0	0	14.40	6.153	6	0.5	8	4	0	32.54	2.751	24	9.3	8	8	4	44.16	2.051	24	0.9	
4	2	0	16.11	5.503	24	20.3	8	4	2	33.37	2.685	48	3.0	12	0	0	44.16	2.051	6	7.8	
4	2	2	17.65	5.023	24	2.4	6	6	4	34.18	2.623	24	27.1	12	2	0	44.80	2.023	24	0.5	
4	4	0	20.41	4.350	12	3.6	9	3	1	34.77	2.580	48	0.1	12	2	2	45.44	1.996	24	0.1	
5	3	1	21.36	4.160	48	2.1	8	4	4	35.75	2.512	24	4.7	12	4	0	46.69	1.946	24	0.2	
6	0	0	21.67	4.102	6	10.6	10	0	0	36.51	2.461	6	4.1	10	8	0	47.30	1.922	24	2.3	
4	4	2	21.67	4.102	24	22.8	8	6	0	36.51	2.461	24	0.4	8	8	6	47.30	1.922	24	4.2	
6	2	0	22.85	3.891	24	1.2	10	2	0	37.26	2.413	24	0.1	12	4	2	47.30	1.922	48	0.3	
6	2	2	23.99	3.710	24	44.3	10	2	2	38.00	2.368	24	1.6	10	8	2	47.91	1.899	48	5.1	
4	4	4	25.07	3.552	8	0.7	6	6	6	38.00	2.368	8	1.4	10	6	6	48.51	1.876	24	0.3	
6	4	0	26.11	3.413	24	10.1	8	6	4	39.43	2.285	48	1.0	12	4	4	49.11	1.855	24	0.9	
6	4	2	27.11	3.289	48	41.0	10	4	0	39.43	2.285	24	0.3	10	8	4	49.70	1.834	48	1.8	
8	0	0	29.03	3.076	6	0.4	10	4	2	40.14	2.247	48	2.2	12	6	0	49.70	1.834	24	0.9	
6	4	4	29.94	2.984	24	19.7	8	8	0	41.51	2.175	12	4.3								
8	2	0	29.94	2.984	24	19.9	10	4	4	42.19	2.142	24	3.4								

4.1.2. FT-IR Analizi

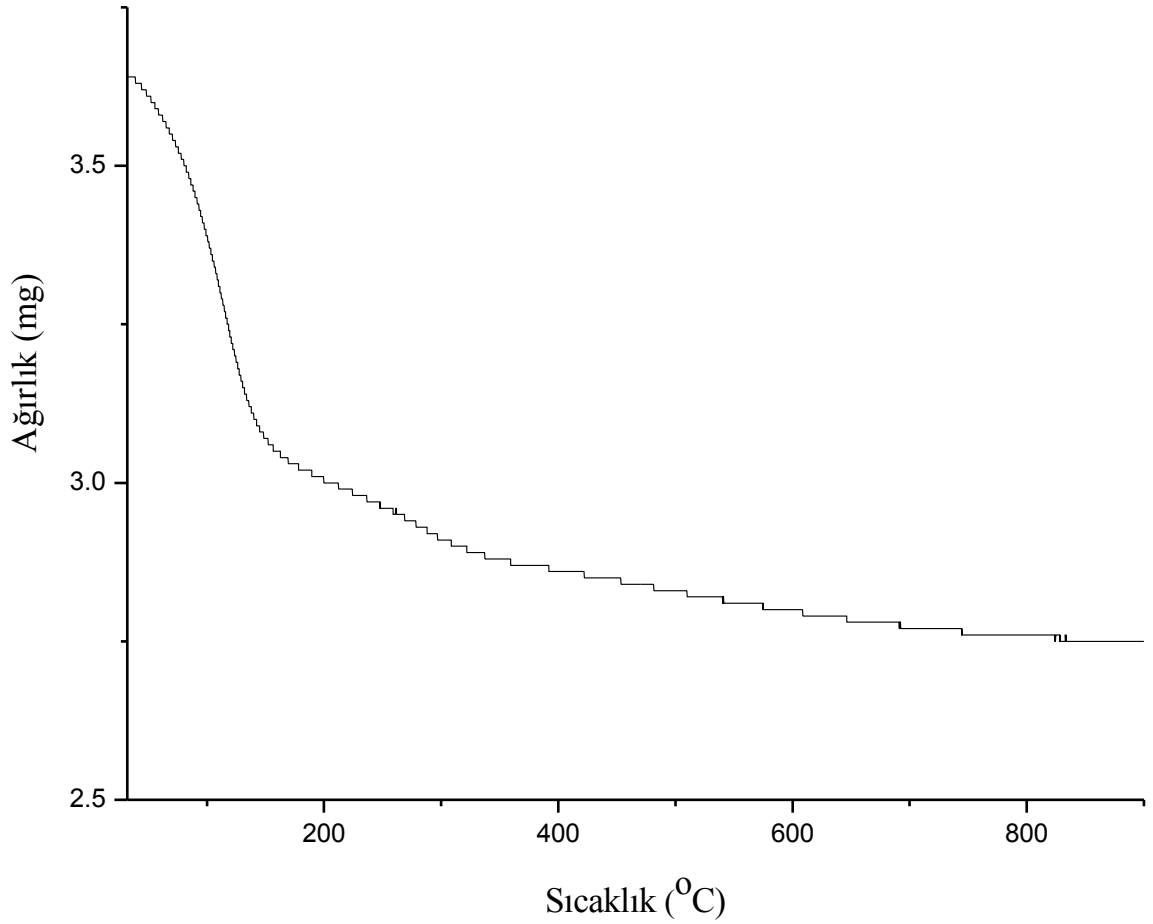
Zeolitlerin yapısında bulunan çeşitli hidroksil gruplarına ve suya ait titreşimler, infrared spektrumlarında O-H gerilme bölgesinde ($3800-3000\text{ cm}^{-1}$) geniş bir bant şeklinde gözlenir. Si-O ve Al-O iç-tetrahedral birimlerindeki asimetric ve simetric M-O titreşimleri sırasıyla $1250-920\text{ cm}^{-1}$ ve $750-650\text{ cm}^{-1}$ 'de, bükülme titreşimleri ise $500-420\text{ cm}^{-1}$ 'de ve dış tetrahedralardaki M-O bantları ise $650-500\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenir [35]. Sentezlenen zeolitin Şekil 4.2'de verilen IR spektrumunda görülen bantlar, literatürde tanımlanan bu titreşimlere uymaktadır. Asimetric iç M-O bandı geniş bir şekilde 990 cm^{-1} 'de; simetric iç M-O bantları 750 cm^{-1} 'de ve 668 cm^{-1} 'de; simetric dış M-O bandı ise 554 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 1646 cm^{-1} ve 1376 cm^{-1} dalgasayılarında gözlenen bantlar, yapıya adsorblanmış olan suyun OH grubu ile CO_2 adsorpsiyonundan kaynaklanan karbonat gruplarına aittir [36].



Şekil 4.2. Sentezlenen Zeolit'in FT-IR Spektrumu

4.1.3. TGA Analizi

Zeolitlerin yapısında bulunan su molekülleri üç grupta toplanır; 1. Yüzey suyu (zayıf bağlı), 2. Zeolitik su (zeolit yapısına serbest olarak girip çıkabilen yüksek entropili su), 3. Kristal suyu (kanallarda ve belirli kristal örgü noktalarında bulunan katyonlarla etkileşen düşük entropili su) [37]. Zeolit kristallerinde bulunan sular, ısısal aktivasyon ile yapıdan uzaklaşır. Zeolitlerin dehidrasyonu oda sıcaklığından başlayarak geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşir. Zeolitin tipine, sıcaklığa ve buhar basıncına bağlı olarak değişmekle beraber genellikle 400°C'nin altındaki sıcaklıklarda dehidrasyon tersinirdir. Yüksek sıcaklıklardaki dehidrasyon ile metal katyonlarının koordinasyon çevresi değişir, zeolit kafesi çöker ve spinel yapıya geçiş olur [38]. Zeolitlerdeki kütle kaybı 900°C'ye kadar ısıtıldıklarında az da olsa devam eder, bu kaybın zeolitin iç yapısındaki bazı hidroksil gruplarının uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

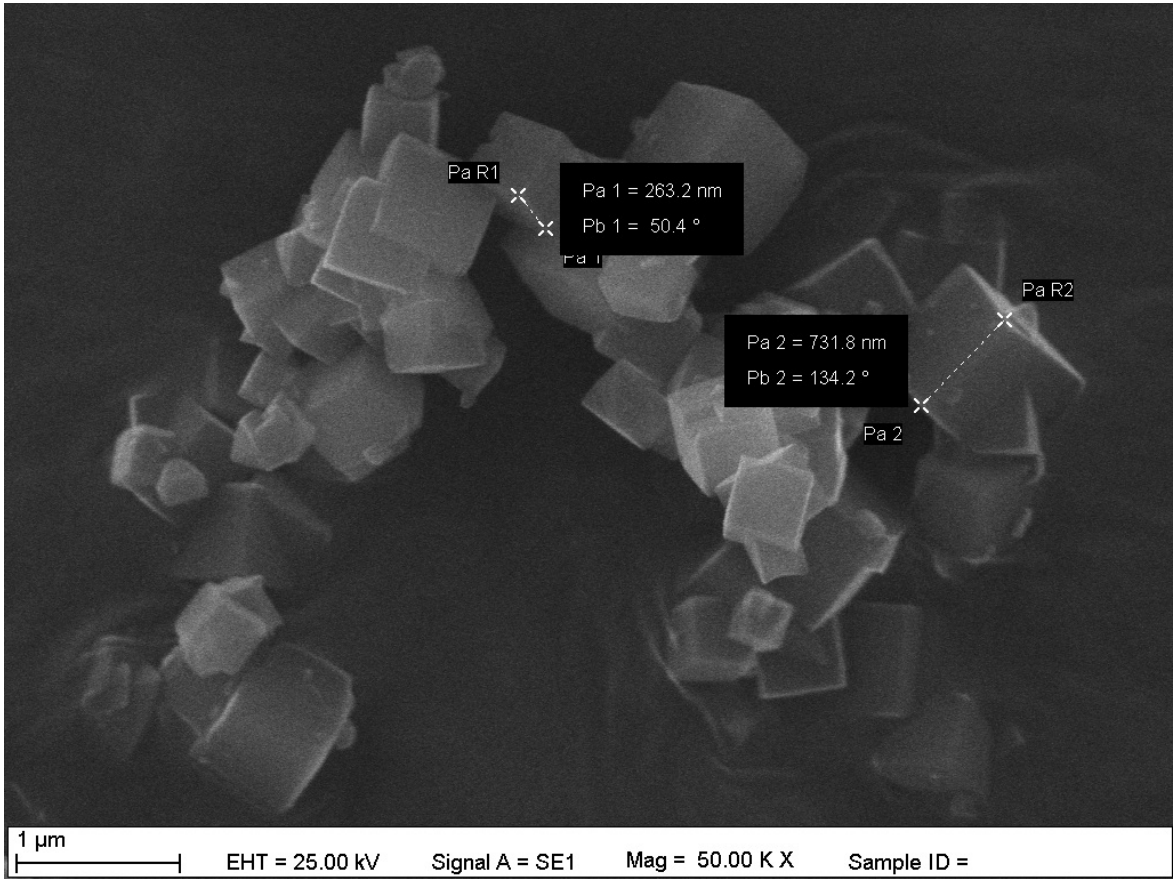


Şekil 4.3. Zeolit örneğinin TGA grafiği

Sentezlenen LTA örneğinin Şekil 4.3'te verilen TGA grafiği incelendiğinde, düşük sıcaklıklarda yüzey suyunun hızla uzaklaştığı, 150-400°C aralığında ise zeolitik suyun daha yavaş bir şekilde yapıdan uzaklaştığı görülmektedir [36]. 500°C'de zeolit örneğinin kaybettiği su miktarı toplam kütlenin yaklaşık olarak % 20'si kadardır. 500-900°C aralığında ise toplam kütlenin yaklaşık % 3'ü kadar bir kütle kaybı gözlenmekte ve böylece hazırlanan LTA örneğinin 900°C'ye kadar yapısal olarak kararlılığını koruduğu anlaşılmaktadır.

4.1.4. SEM Analizi

Şekil 4.4'te sentezlenen LTA örneğinin SEM görüntüsü görülmektedir. Zeolit örneğinin beklenildiği gibi kübik yapıda olduğu ve parçacık büyüklüğünün 0.25 µm ile 1 µm arasında değiştiği görülmektedir.

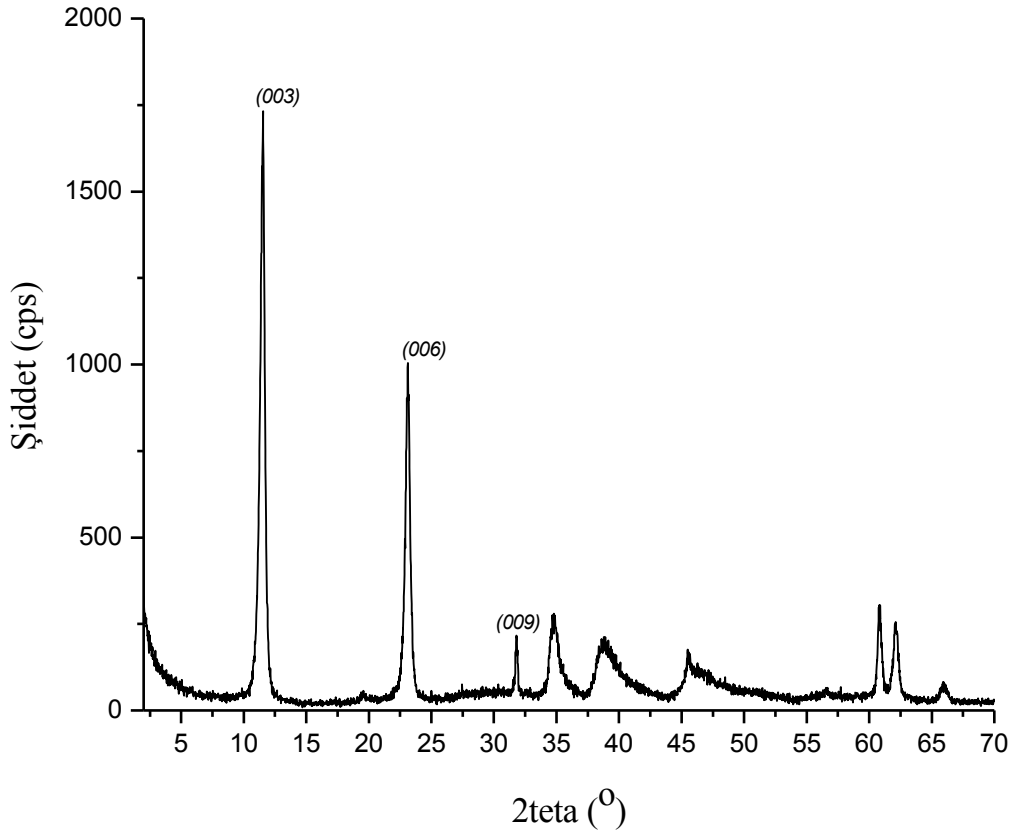


Şekil 4.4. Zeolit örneğinin SEM görüntüsü

4.2. TÇH Kabuğunun Karakterizasyonu

4.2.1. Toz X-Işını Kırınım Deseni Analizi

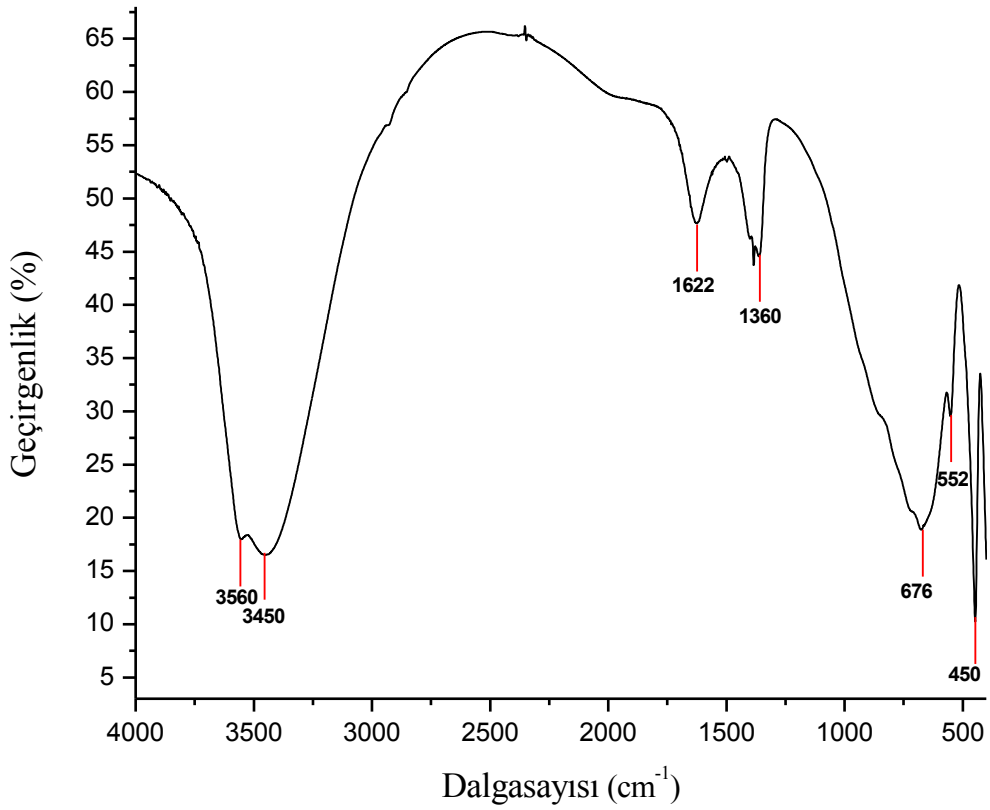
Bölüm 3.3'de anlatıldığı gibi birlikte çökme yöntemi ile sentezlenen TÇH örneğinin XRD kırınım deseni Şekil 4.5'te görülmektedir. Şekilde görülen keskin (003) ve (006) yansıma pikleri, sentezlenen TÇH'nin kristalinitesinin yüksek olduğunu göstermektedir. (003) ve (006) yansımalarının gözlemlendiği 2θ (d_{003} : 11.54, d_{006} : 23.12) değerleri Bragg eşitliğinde kullanarak; d_{003} bazal genişliği 7,66 Å olarak hesaplanır ve bu genişlik tabakaları arasında klorür iyonları içeren TÇH'ler için literatür değerlerine uygundur [22].



Şekil 4.5. TÇH'nin toz XRD deseni

4.2.2. FT-IR Analizi

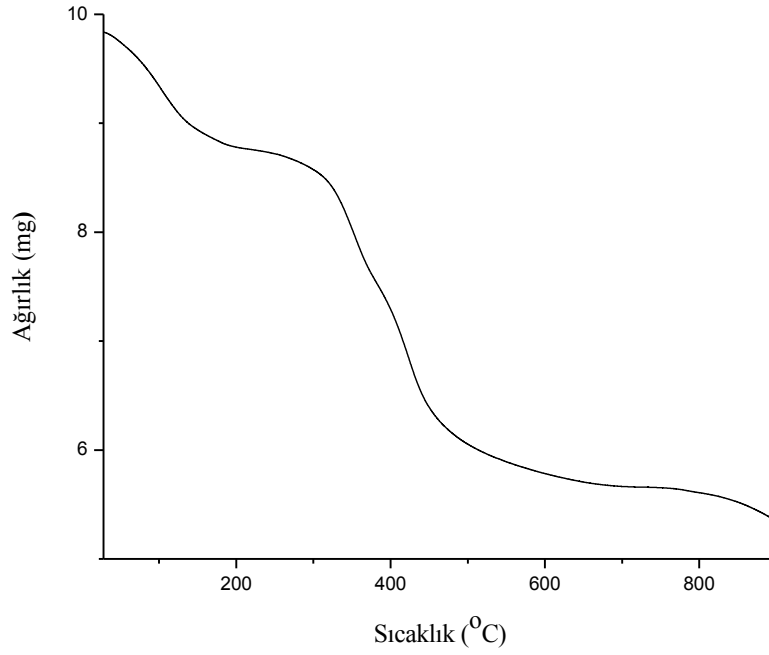
LTA yüzeyini kaplamak için hazırlanan Mg-Al-CI-TÇH'nin Şekil 4.6'da verilen FT-IR spektrumu TÇH'ler için tipik bantları göstermektedir. 3600-3400 cm^{-1} bölgesindeki geniş bant TÇH lerin yapısında bulunan su molekülleri için O-H gerilmesini, 1622 cm^{-1} 'deki daha zayıf bant O-H bükülmesini, 676 cm^{-1} M-O gerilmesini ve 552 cm^{-1} M-O-H bükülme titreşimlerine ait bantları göstermektedir [39]. 1365 cm^{-1} civarında gözlenen pik, yıkama sırasında havadan adsorplanan bir miktar CO_2 'in karbonata dönüşmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.6. TÇH örneğinin FT-IR spektrumu

4.2.3. TGA Analizi

Şekil 4.7, kabuk malzemesi olarak hazırlanan Mg-Al-Cl-TÇH'nin TGA profilini göstermektedir. 50-200°C arasında yüzey suyunun ve tabakalar arasındaki suyun uzaklaşmasından kaynaklanan kütle kaybı yaklaşık % 11 kadardır. 250°C'de başlayan ve tabakalar arasındaki klorun HCl şeklinde uzaklaşması basamağı ile daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen (>400°C) brisit tabakalarının dehidroksilasyonu basamağı örtüşmektedir.



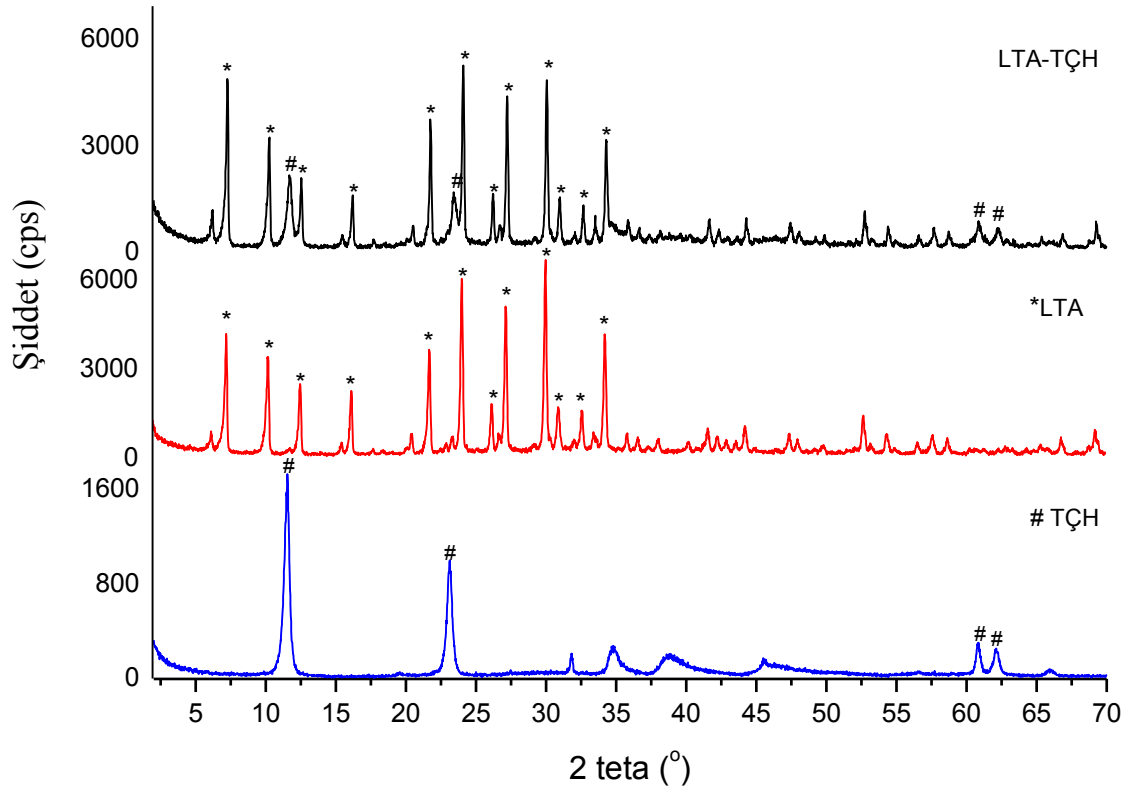
Şekil 4.7. TÇH kabuğun TGA grafiği

4.3. LTA-TÇH Kompoziti

4.3.1. Toz X-Işını Kırınım Deseni Analizi

Şekil 4.8, hazırlanan LTA, TÇH ve LTA-TÇH örneklerinin XRD desenlerini toplu olarak göstermektedir. Bu desenlerin hepsinde keskin pikler gözleniyor olması tüm örneklerin yüksek kristaliniteye sahip olduğunu göstermektedir.

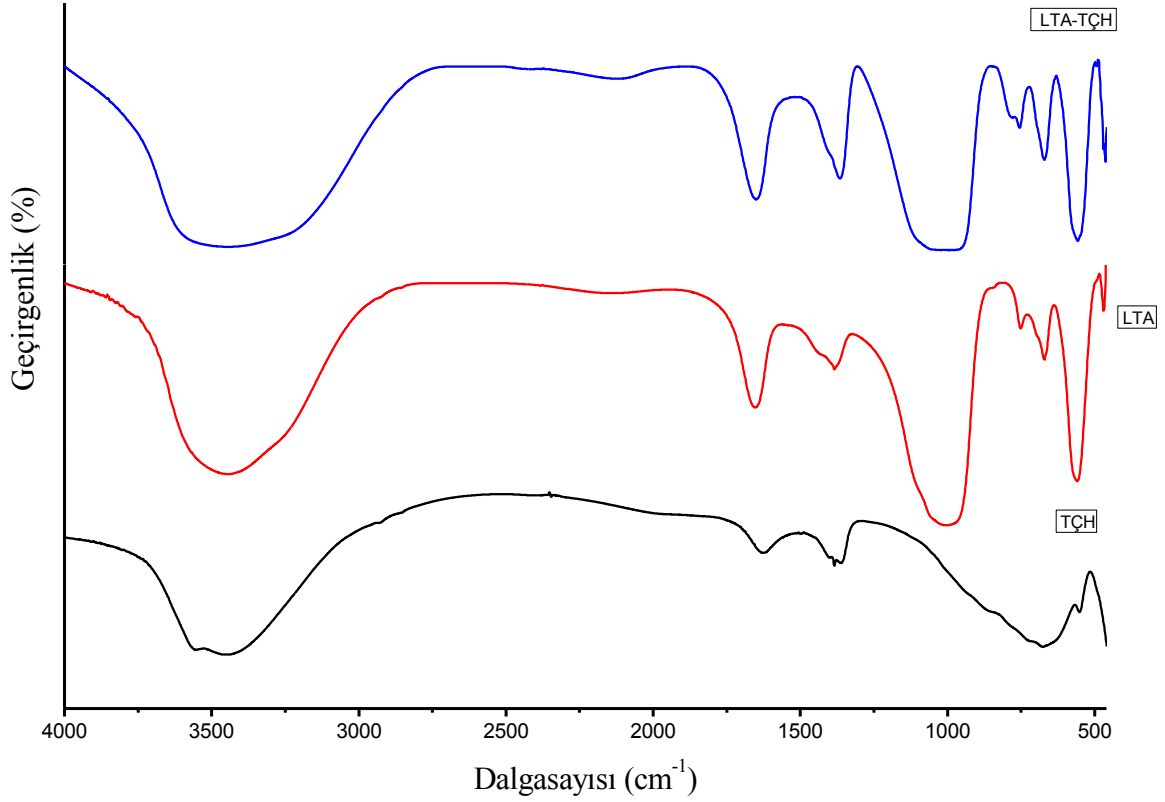
Bu üç örneğin toz XRD kırınım desenleri karşılaştırıldığında, Bölüm 4.1.1'de tanımlanan LTA yansımaları ve Bölüm 4.2.1'de tanımlanan TÇH yansımalarının, kompozitin kırınım deseninde de yer aldığı açıkça görülmektedir. Kompozit kırınım desenindeki LTA yansımaları, TÇH yansımalarından daha şiddetlidir. X-ışını verileri, LTA-TÇH kompozitinin başarı ile sentezlendiğini desteklemektedir.



Şekil 4.8. LTA, TÇH ve LTA-TÇH kompozitinin toz XRD desenleri

4.3.2. FT-IR Analizi

Şekil 4.9, LTA, TÇH ve LTA-TÇH örneklerinin FT-IR spektrumlarını toplu olarak göstermektedir. LTA için Bölüm 4.1.2'de tanımlanan ve $1250-920\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen simetrik iç M-O gerilme bandı ağırlıklı olarak kompozitin spektrumunda da görülmektedir. TÇH için Bölüm 4.2.2'de tanımlanan M-O gerilme ve M-O-H bükülme bantları ise LTA'nın $650-500\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görülen dış tetrahedralardaki M-O gerilme bandının altında kalmıştır.



Şekil 4.9. LTA, TÇH ve LTA-TÇH kompozitinin FT-IR spektrumu

4.3.4. SEM Analizi

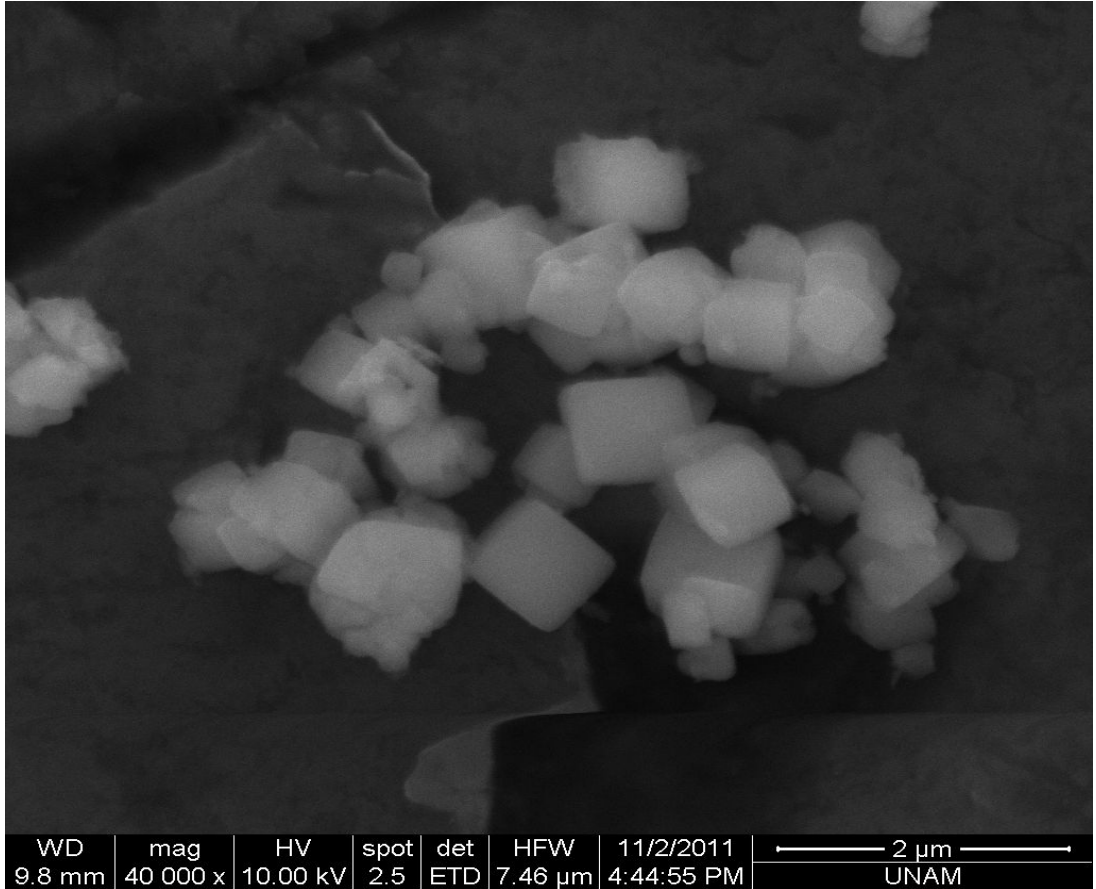
Şekil 4.10 ve 4.11’de LTA-TÇH kompozitinin SEM görüntüleri ve EDS analiz sonucu görülmektedir. Şekil 4.4’de gösterilen kaplanmamış zeolitin SEM görüntüsüyle karşılaştırıldığında, TÇH tabakası ile kaplandıktan sonra kübik parçacık şeklinin korunduğu ancak keskin kübik köşelerin yuvarlaklaştığı görülmektedir. Bu konuda daha önce yapılmış olan bir çalışmada, kübik zeolit parçacıklarının yüzeyinin 100-150 nm boyunda ve 15 nm kalınlığındaki çok küçük TÇH kristalleri ile kaplandığı belirtilmiştir (Şekil 4.12) [40]. Bu tez çalışmasında sentezlenen LTA-TÇH kompozitinin Şekil 4.10’da verilen ve 40000 büyültme ile kaydedilen SEM görüntüsünde, zeolit tanecikleri üzerindeki TÇH kristalleri tam olarak seçilememektedir. O nedenle mikron-altı (nano) kristalitlerin büyüklüğünü hesaplamak için kullanılan Scherrer yöntemi [41] uygulanarak LTA üzerine kaplanan TÇH kristallerinin büyüklüğü hesaplandı.

Bu yöntemde XRD verilerine Scherrer eşitliği (1) uygulanarak ortalama tanecik büyüklüğü bulunur. Bu eşitlikte; d: incelenen fazın ortalama tane büyüklüğü, B: Scherrer sabiti (0,9), λ : kullanılan X-ışınının dalga boyu (1,54056 Å), β : yarı pik yüksekliğindeki pik genişliği, θ : kırınım açısıdır.

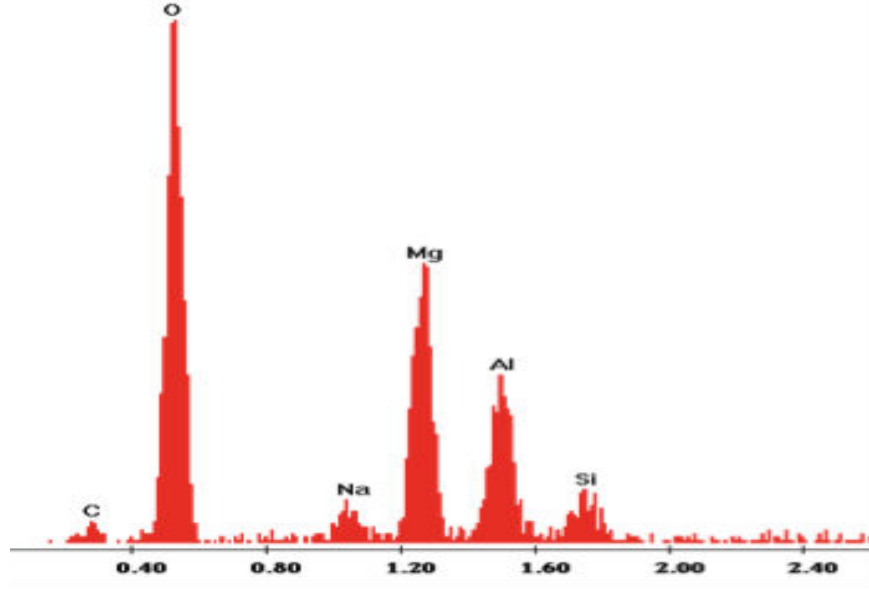
$$d = \frac{B\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

(003) kırınım piki için yapılan hesaplamalar sonucunda TÇH kabuğunu oluşturan kristalitlerin ortalama büyüklüğü 198 nm olarak bulunmuştur.

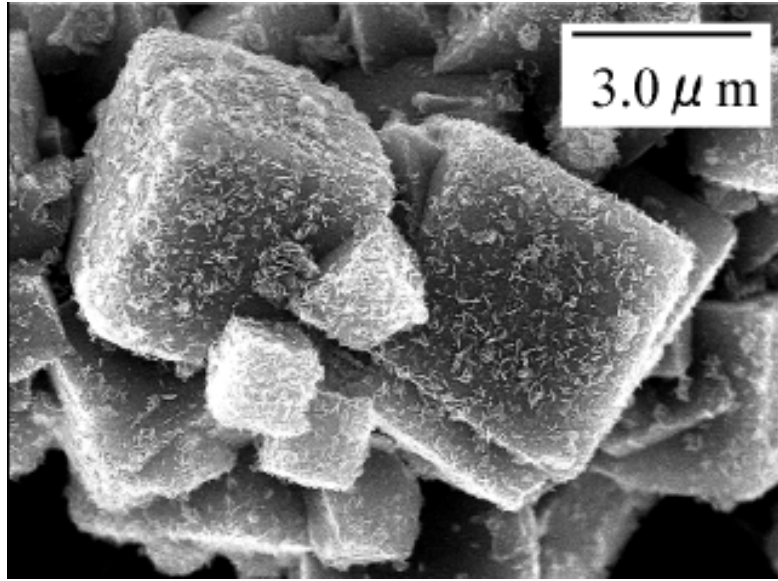
LTA üzerindeki TÇH tabakalarının varlığı SEM analizi sırasında alınan EDS ölçümleri ile ve Bölüm 4.3.5.'de verilen kimyasal element analizleri ile de doğrulanmaktadır. EDS analizi, kompozitin yapısında LTA'nın temel bileşenleri olan Si, Al ve Na elementlerinin yanısıra TÇH'nin temel bileşenleri olan Mg ve Al elementlerinin de bulunduğunu açıkça göstermektedir.



Şekil 4.10. LTA-TÇH örneğinin SEM analizi



Şekil 4.11. LTA-TÇH kompozitin SEM görüntüsü ve EDS analizi



Şekil 4.12. Hidrotermal yöntemle hazırlanan bir LTA-TÇH kompozitinin SEM görüntüsü [40]

4.3.5. Element Analizi

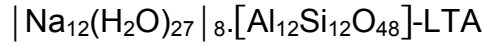
Hazırlanan kompozitin kimyasal element analizi, kaplanmamış LTA'nın analizi ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.2'de verilmektedir. Örneklerin element analizi sonuçları incelendiğinde LTA örneğinde beklendiği gibi Mg bulunmadığı ve LTA-

TÇH örneğinde ise TÇH kaynaklı Mg bulunduğu görülmektedir. Ayrıca, LTA örneğinde Al/Si oranı 0.85 olarak hesaplanırken LTA-TÇH örneğinde Al/Si oranı 1.23 olarak hesaplanmaktadır. TÇH kaynaklı Al katkısıyla kompozitteki Al/Si oranındaki artış ve Mg varlığı, LTA yüzeyinin TÇH ile kaplandığını desteklemektedir. LTA-TÇH örneğinde Na analizi yapılmadığı için kompozitteki Na oranı bilinmemektedir.

Çizelge 4.2: LTA ve LTA-TÇH örneklerinin element analizi sonuçları

Örnek	Na (%)	Al (%)	Si (%)	Mg (%)
LTA	13.8	13.8	16.3	-
LTA-TÇH	Ölçülmedi	12.9	10.5	4.3

Uluslararası Zeolit Birliği Yapı Komisyonu (IZA Structure Commission), LTA için aşağıdaki formülasyonu kabul etmektedir:

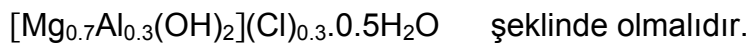


Bu formüle göre, ideal bir LTA bileşiminde % 13,1 Na, % 14,7 Al, % 15,2 Si ve % 22 H₂O bulunması beklenir. Bu tez çalışmasında hazırlanan zeolit örneği için Çizelge 4.2 de verilen Na, Al, Si yüzdeleri ve TGA ile bulunan su yüzdesi (Bölüm 4.1.3), Linde A tipi zeolit için beklenen değerlerle oldukça uyumludur.

LTA örneği için deneysel olarak bulunan

$$\text{Si/Al} = 16,3 \text{ (g)} / 13,8 \text{ (g)} = 0,582 \text{ (mol)} / 0,511 \text{ (mol)} = 1,1 \text{ (mol/mol)}$$

oranının kompozitte de korunduğu kabul edilirse, kompozitin zeolitik bileşeninde 10,5 g Si (0,375 mol) için 0,329 mol Al bulunur. Bu durumda kompozitteki toplam 0,478 mol Al (12,9 g / 27 g mol⁻¹) atomundan 0,478-0,329 = 0,149 molü TÇH bileşeninde bulunmaktadır. Çizelge 4.2'deki veriler ve TGA sonuçları (Bölüm 4.2.3) dikkate alındığında, kabuk malzemesi olarak kaplanan TÇH'nin kimyasal bileşimi de



Kompozitteki Mg, Si yüzdeleri ve önerilen LTA, TÇH formülleri kullanılarak

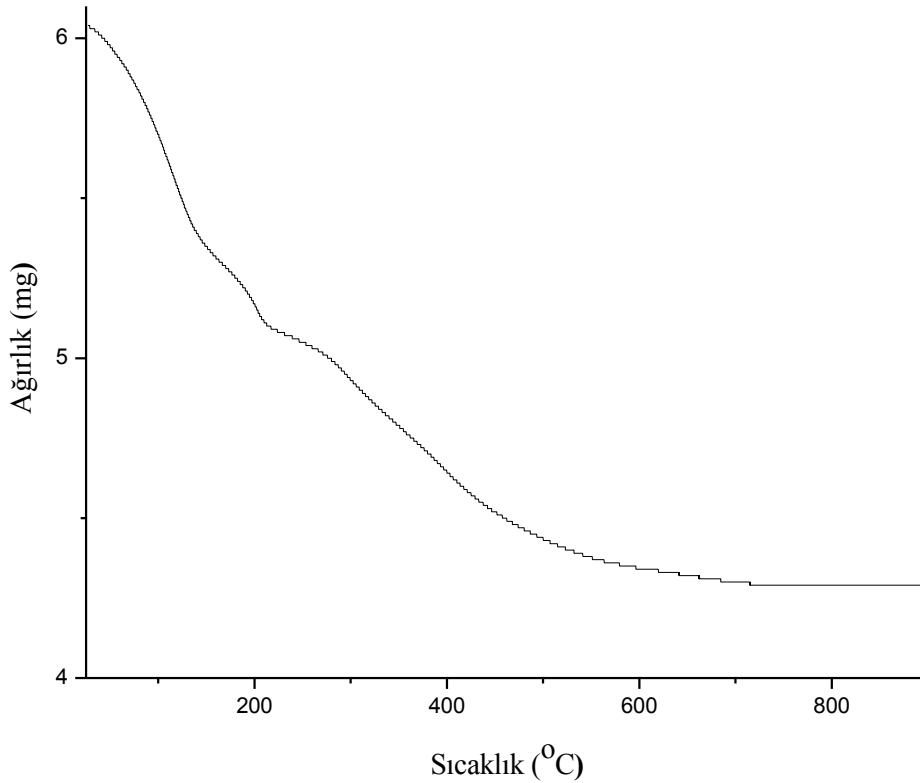
$$\text{Mg için: } 0,043 = (24 \times 0,7) \text{ (g mol}^{-1}) / [x \text{ LTA (g mol}^{-1}) + y \text{ TÇH (g mol}^{-1})]$$

$$\text{Si için: } 0,105 = (28 \times 12) \text{ (g mol}^{-1}) / [x \text{ LTA (g mol}^{-1}) + y \text{ TÇH (g mol}^{-1})]$$

eşitliklerinden $x = 5$ ve $y = 94.5$ bulunur. Buna göre LTA-TÇH kompoziti yaklaşık olarak ağırlıkça % 8 TÇH içermektedir.

4.3.6. TGA Analizi

LTA-TÇH kompozitinin TGA grafiği Şekil 4.13'de görülmektedir. Bu grafik, kompozitin kendisini oluşturan bileşenlerin ısıl özelliklerini taşıdığını; LTA ve TÇH bileşenlerinin toplam kütle kaybına katkıda bulunduğunu göstermektedir. Şekil 4.3'de verilen saf LTA'nın TGA eğrisinde 500°C'deki kütle kaybı yaklaşık olarak % 20 iken Şekil 4.7'de verilen saf TÇH için aynı sıcaklıktaki kütle kaybı yaklaşık olarak % 40'tır. Kompozitin % 8 TÇH içerdiği dikkate alınır, 6 mg kompozit için 500°C'de gözlenen toplam 1,5 mg kütle kaybının TÇH'den gelen (~0,2 mg) ve LTA'dan gelen (~ 1,1 mg) katkıların toplamına yakın olduğu görülür.



Şekil 4.13. LTA-TÇH kompozitinin TGA grafiği

4.3.7. Yüzey Karakterizasyon Sonuçları

LTA ve LTA-TÇH örneklerinin BET yöntemi ile yapılan yüzey alanı ölçüm sonuçları Çizelge 4.3'te görülmektedir. TÇH ile kaplandıktan sonra toplam yüzey alanında ve gözenek hacminde bir artış olduğu görülmektedir. Kübik LTA taneciklerinin yüzeyindeki TÇH yapılarındaki nano-galeriler nedeniyle toplam yüzey alanı artmaktadır.

Çizelge 4.3: LTA ve LTA-TÇH örneklerinin BET yüzey alanı ölçüm sonuçları (BJH kümülatif adsorpsiyon değerleri)

Örnek	Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Büyüklüğü (Å)
LTA	59.4	0.05	11.9
LTA-TÇH	91.7	0.21	11.9

4.3.7. Zeta Potansiyel Analizi

Zeta potansiyeli, bir parçacığın elektriksel potansiyelini tanımlar ve zeolit gibi bir malzeme için katyonlara karşı olan ilgisinin de bir ölçüsüdür. LTA ve LTA-TÇH örneklerinin zeta potansiyel analiz sonuçları Çizelge 4.4'te görülmektedir. Kompozitin zeta potansiyelinin, LTA örneğinin zeta potansiyelinden düşük çıktığı görülmektedir. Bunun sebebi zeolit üzerine kaplanan TÇH'nin tek başına artı (+) zeta potansiyeline [42] sahip olmasıdır.

Çizelge 4.4: LTA ve LTA-TÇH örneklerinin zeta potansiyel ölçümleri

Örnek	Zeta potansiyel (mV)
LTA	-39,8
LTA-TÇH	-37,8

4.4. Adsorpsiyon Deneyleri

Bu bölümde, hazırlanan LTA, TÇH ve LTA-TÇH örnekleri ile sulu amonyum pentaborat çözeltilerinden amonyum ve borat iyonlarının adsorpsiyonu için yapılan deneylerin sonuçları tartışılacaktır.

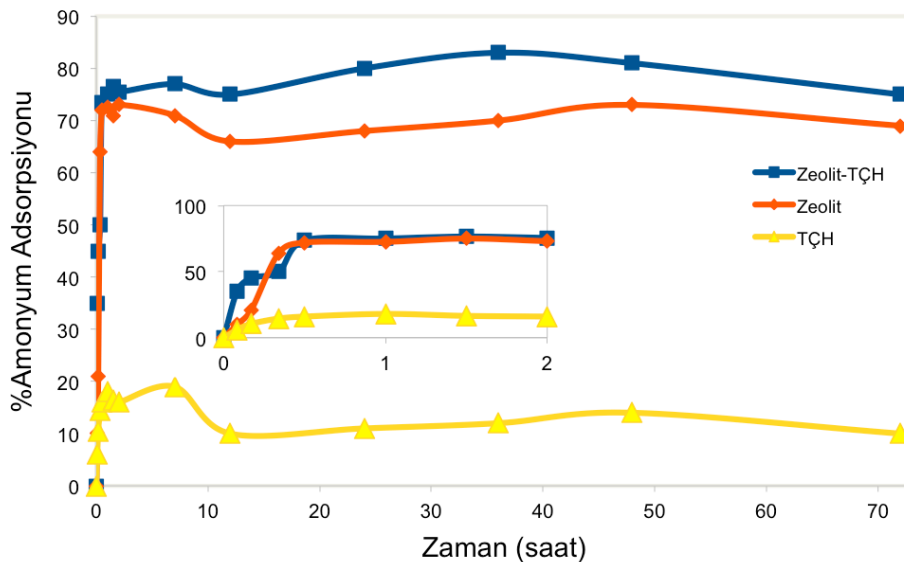
4.4.1. Amonyum Adsorpsiyonu

4.4.1.1. Zamana Karşı Adsorpsiyon Deneyleri

Şekil 4.14, LTA, TÇH ve LTA-TÇH örnekleriyle (0,15 g / 50 mL) amonyum pentaborat çözeltilerinden (60 ppm, 0.0017M) amonyum iyonlarının yüzde adsorpsiyonunun zamana karşı değişimini göstermektedir. Adsorpsiyon eğrileri incelendiğinde LTA ve LTA-TÇH örnekleriyle amonyum adsorpsiyonunun ilk 30 dakika içinde hızla arttığı (% 70-80); LTA-TÇH örneğiyle 48 saate kadar artışın yavaş bir şekilde devam ettiği görülmektedir. Pozitif yüklü tabakalardan oluşan TÇH ile amonyum iyonları için beklenildiği gibi düşük bir adsorpsiyon yüzdesine erişilmekte ve zamana bağlı olarak adsorpsiyon yüzdesinde önemli bir değişiklik olmamaktadır.

$$\% \text{ adsorpsiyon} = [(K_1 - K_2) / K_1] \times \% 100$$

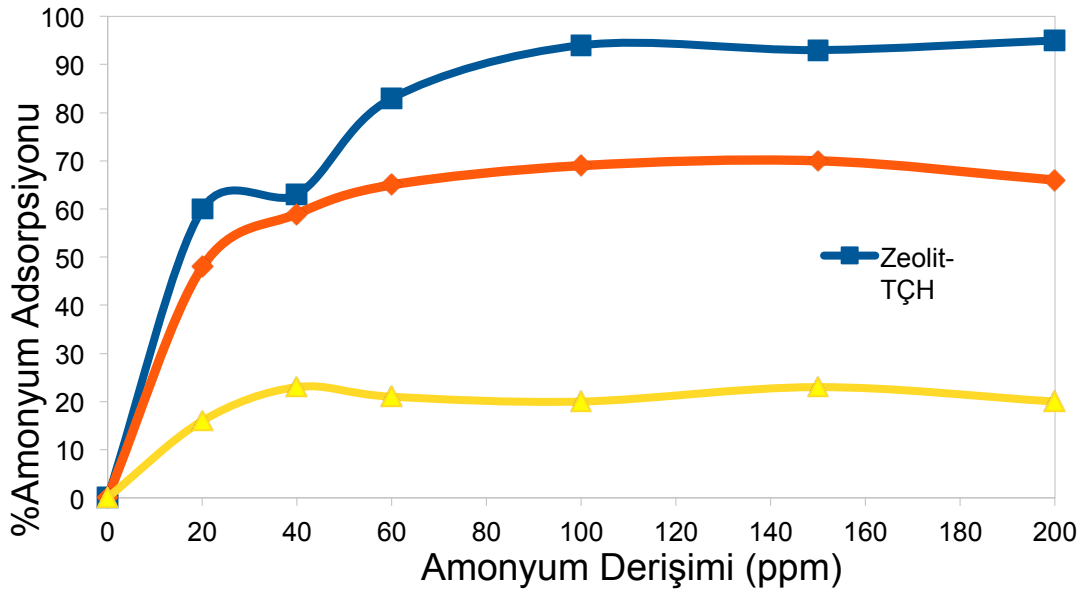
$$K_1 = [\text{NH}_4^+]_0, K_2 = [\text{NH}_4^+]_t$$



Şekil 4.14. TÇH, LTA ve LTA-TÇH örnekleriyle zamana karşı % amonyum adsorpsiyon grafikleri, pH = 8.49 (küçük şekil ilk iki saatteki değişimin büyütülmüş halini göstermektedir)

4.4.1.2. Konsantrasyonun Amonyum Adsorpsiyonuna Etkisi

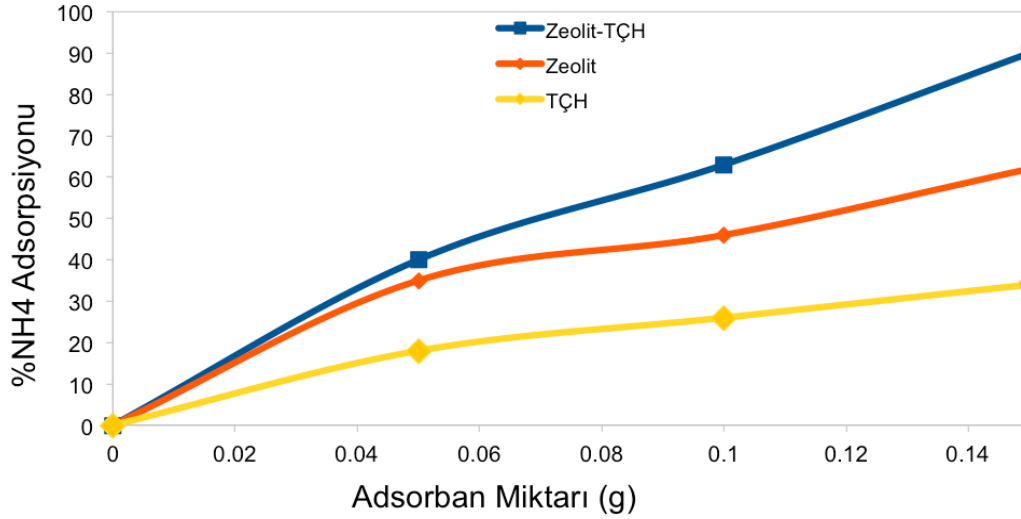
Şekil 4.15'te hazırlanan örneklerin farklı amonyum konsantrasyonlarında gösterdikleri adsorpsiyon performansı görülmektedir. Buna göre TÇH örneğiyle amonyum adsorpsiyonunda derişime bağlı olarak önemli bir değişim gözlenmez iken, LTA ve LTA-TÇH ile % adsorpsiyon 100 ppm amonyum konsantrasyonuna kadar artmakta ve bu değerden sonra sabit kalmaktadır. 100 ppm amonyum derişiminde LTA-TÇH örneğiyle % 90 amonyum adsorpsiyonu gerçekleştirilmektedir.



Şekil 4.15. TÇH, LTA ve LTA-TÇH örnekleriyle derişime karşı % amonyum adsorpsiyon grafikleri (adsorban miktarı = 0,15 g / 50 mL su, süre = 48 saat)

4.4.1.3. Adsorbant Miktarının Amonyum Adsorpsiyonuna Etkisi

Şekil 4.16'da kullanılan adsorbant miktarına bağlı olarak % amonyum adsorpsiyonu görülmektedir. Beklendiği gibi, bütün örnekler için adsorbant miktarı arttıkça adsorpsiyon artmaktadır.



Şekil 4.16. TÇH, LTA ve LTA-TÇH örnekleriyle adsorbant miktarına karşı % amonyum adsorpsiyon grafikleri (süre = 48 saat, amonyum derişimi = 100 ppm, pH = 8.29)

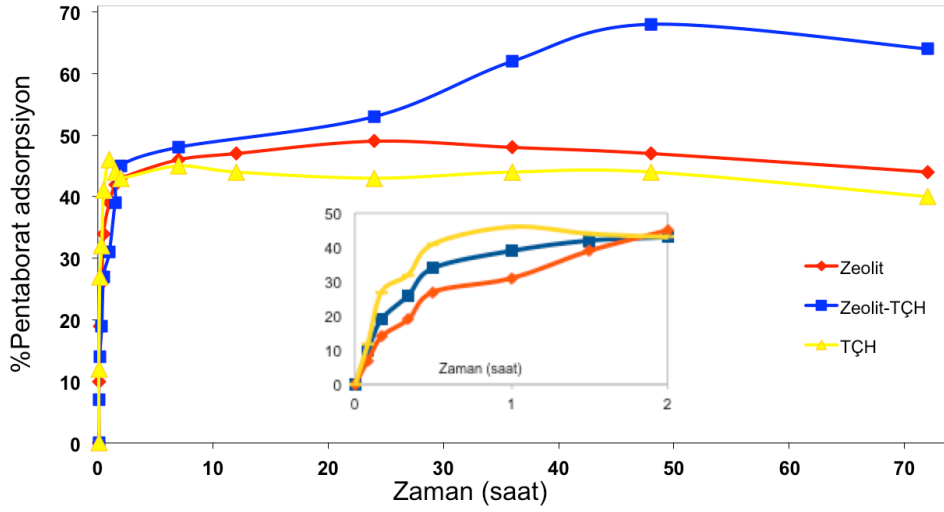
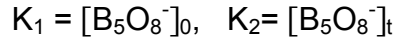
4.4.2. Pentaborat Adsorpsiyonu

4.4.2.1. Zamana Karşı Pentaborat Adsorpsiyonu

LTA, TÇH ve LTA-TÇH örnekleriyle amonyum pentaborat çözeltilerinden borat iyonlarının adsorpsiyonu karşılaştırmalı olarak incelendi. 0,15 g / 50 mL adsorbant kullanılarak 600 ppm amonyum pentaborat çözeltilerinden borat iyonlarının adsorpsiyonu belirli zaman aralıklarında ölçüldü. Şekil 4.17'de bu deneylerin sonuçları görülmektedir. İlk 60 dakika içerisinde LTA-TÇH ve TÇH örnekleriyle sırasıyla % 40 ve % 45 adsorpsiyonun gerçekleştiği, LTA örneğiyle başlangıçta daha düşük olan adsorpsiyonun zamanla arttığı ve 50 saatte % 70'e yaklaştığı görülmektedir.

Sentezlenen örneklerin borat adsorpsiyon yüzdeleri karşılaştırıldığında Zeolit-TÇH örneğiyle pentaborat adsorpsiyonunun en yüksek olduğu görülmektedir.

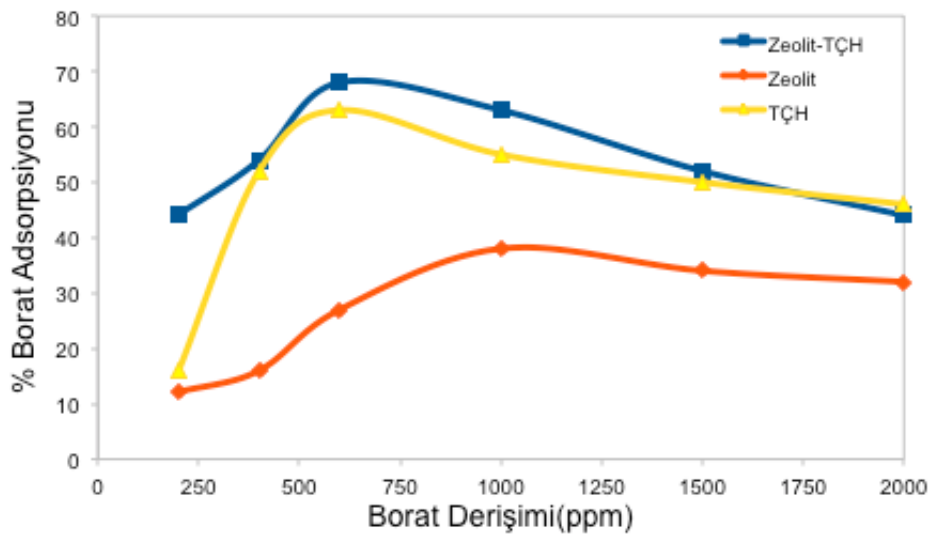
$$\% \text{ adsorpsiyon} = [(K_1 - K_2) / K_1] \times \% 100$$



Şekil 4.17. TÇH, LTA ve LTA-TÇH örnekleriyle zamana karşı % pentaborat adsorpsiyon grafikleri (küçük şekil ilk iki saatteki değişimin büyütülmüş halini göstermektedir, süre = 48 saat, pentaborat derişimi = 1000ppm, adsorbant miktarı 0,15 g, pH = 8.36)

4.4.2.2. Konsantrasyona Karşı Pentaborat Adsorpsiyonu

Hazırlanan örneklerin borat derişimine karşı % adsorpsiyonu Şekil 4.18'te gösterilmektedir. TÇH ve LTA-TÇH ile en yüksek adsorpsiyonun 600 ppm'lik pentaborat çözeltisinde gerçekleştiği ve yüzde adsorpsiyon'un bu noktadan sonra düştüğü, TÇH örneğinin ise en yüksek adsorpsiyonu 1000 ppm'lik çözeltide gösterdiği ve % adsorpsiyonun bu noktadan sonra düştüğü görülmektedir.



Şekil 4.18. TÇH, LTA ve LTA-TÇH örnekleriyle derişime karşı % pentaborat adsorpsiyon grafikleri (0,15 g adsorban / 50 mL, süre = 48 saat)

Çizelge 4.5: Farklı pentaborat derişimlerinde birim TÇH tarafından adsorplanan pentaborat miktarları

Başlangıç Derişimi	600 ppm	1000 ppm	1500 ppm	2000 ppm
Adsorbat / Adsorbant	133 mg/g	183 mg/g	250 mg/g	333 mg/g

Çizelge 4.6: Farklı pentaborat derişimlerinde birim LTA-TÇH tarafından adsorplanan pentaborat miktarları

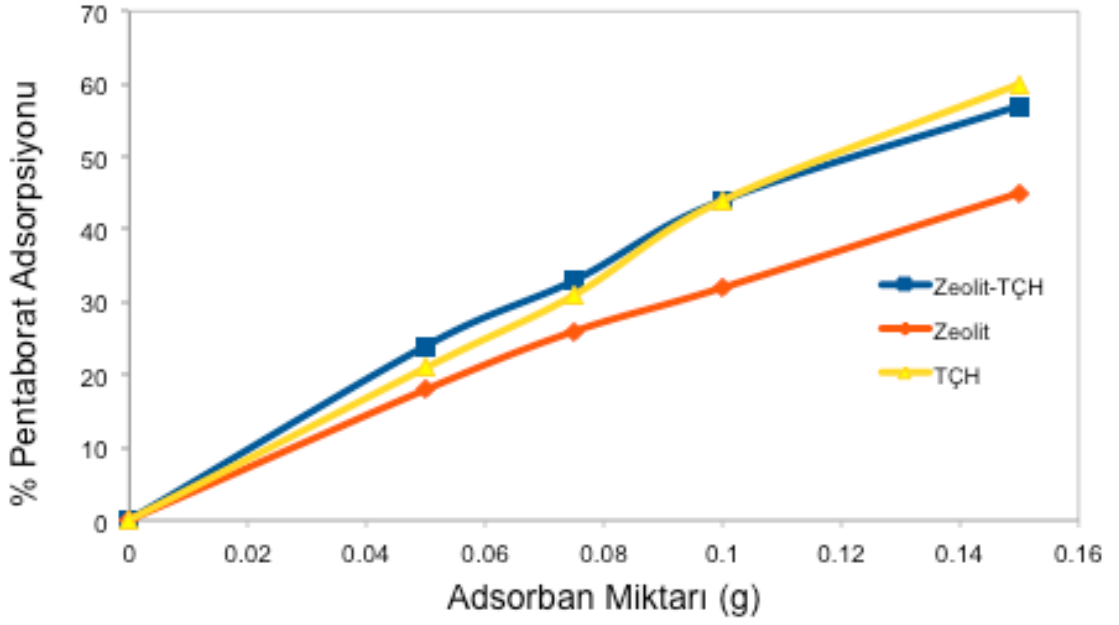
Başlangıç Derişimi	600 ppm	1000 ppm	1500 ppm	2000 ppm
Adsorbat / Adsorbant	140 mg/g	217 mg/g	250 mg/g	366 mg/g

Çizelge 4.7: Farklı pentaborat derişimlerinde birim LTA tarafından adsorplanan pentaborat miktarları

Başlangıç Derişimi	600 ppm	1000 ppm	1500 ppm	2000 ppm
Adsorbat / Adsorbant	50 mg/g	117 mg/g	150 mg/g	200 mg/g

4.4.2.3. Adsorban Miktarının Pentaborat Adsorpsiyonuna Etkisi

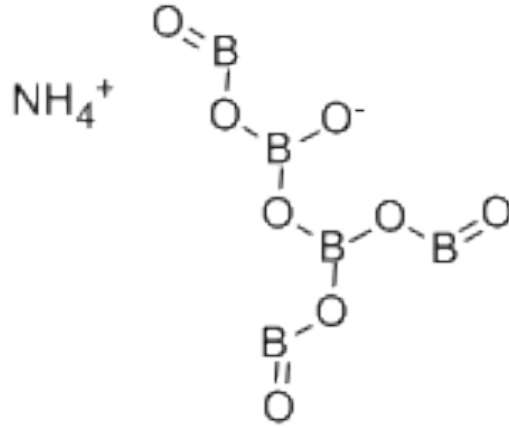
Şekil 4.19'da kullanılan adsorbant miktarına bağlı olarak % pentaborat adsorpsiyonu görülmektedir. Beklendiği gibi, bütün örnekler için adsorbant miktarı arttıkça adsorpsiyon artmaktadır.



Şekil 4.19. TÇH, LTA ve LTA-TÇH örnekleriyle adsorbant miktarına karşı % pentaborat adsorpsiyonu grafikleri (süre = 48 saat, pentaborat derişimi = 1000ppm, pH = 8.31)

4.4.3. Adsorpsiyon DeneYlerinin Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Amonyum adsorpsiyonu deneYlerinde elde edilen grafiklerin hepsinde en yüksek adsorpsiyon değerine LTA-TH ve LTA ile ulaşılmıştır. Beklenildiği gibi negatif yüklü kafes yapısıyla LTA, amonyum iyonlarına karşı yüksek bir adsorpsiyon davranışı gösterirken; kaplandıktan sonra TH'nin dış hidroksit tabakalarının da amonyum iyonlarıyla etkileşimi sonucunda adsorpsiyon daha da artmıştır. Tek başına TH ile amonyum adsorpsiyonu düşük bir yüzdede gerçekleşmektedir. Pentaborat iyonlarının adsorpsiyonunda da en yüksek performans LTA-TH ile edilmiştir. Pozitif yüklü tabakalardan oluşan TH yapısı ile anyon adsorpsiyonunun daha fazla olması beklenir. Pentaborat adsorpsiyon deneYlerinde başlangıçta TH ile adsorpsiyonun hızlı olduğu görülmekle beraber LTA-TH ve LTA rnekleriyle zamanla adsorpsiyonun arttığı gözlenmiştir. Bu da amonyum iyonlarıyla karşılaştırıldığında iyonik büyüklüğü daha fazla olan pentaborat anyonunun (şekil 4.20) TH tabakaları arasına girmekte zorlandığını, zeolitteki boşluk ve kanallara ise zamanla difzlendiğini göstermektedir.



şekil 4.20. Amonyum pentaborat

5. SONUÇLAR

- Bu tez çalışmasında atık sulardan hem katyonları ve hem de anyonları uzaklaştırabilecek olan bir Zeolit-Tabakalı Çift Hidroksit kompoziti hazırlanmıştır. Anyonik kafes yapısı ile katyon değişimi/adsorpsiyonu yapabilen Linde A tipi Zeolit sentezlenmiş ve bu Zeolitin yüzeyi pozitif yüklü tabakalardan oluşan yapısı ile anyon tutuklaması yapabilen Mg-Al-Cl-TÇH ile kaplanmıştır.
- Toz X-Işınları Kırınımı ve FT-IR analizleri, oluşan kompozitin, LTA ve TÇH bileşenlerinin yapısal özelliklerini taşıdığını göstermiştir.
- SEM görüntülerine göre sentezlenen LTA parçacıkları kübik morfolojide olup boyutları 0.25 µm ile 1 µm arasında değişmektedir. TÇH tabakası ile kaplandıktan sonra kübik parçacık şeklinin korunduğu ancak keskin kübik köşelerin yuvarlaklaştığı görülmüştür. LTA üzerine kaplanan TÇH kabuğunu oluşturan kristalitlerin ortalama büyüklüğü Scherrer yöntemi uygulanarak 198 nm olarak hesaplanmıştır.
- Kimyasal analizler ve SEM EDS analizleri kompozitin yapısında her iki bileşenin de bulunduğunu desteklemiştir. Kimyasal analizlere göre; elde edilen LTA'nın bileşimi beklenen ideal $|\text{Na}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{27}|_8 \cdot [\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]$ formülüne uymaktadır. Si/Al oranı ideal değer olan 1'e yakındır. TÇH kabuğunun bileşimi de $[\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{0.3}(\text{OH})_2](\text{Cl})_{0.3} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ formülüyle ifade edilebilir. LTA kaynaklı Si ve TÇH kaynaklı Mg oranlarının kompozitte de korunduğu kabul edilerek, elde edilen kompozitin ağırlıkça % 8 oranında TÇH içerdiği bulunmuştur.

- Isıl analizler, kompozitin ısıtılmasıyla LTA ve TÇH bileşenlerinde bulunan suyun uzaklaşmasından kaynaklanan kütle kaybının 400-500°C'ye kadar devam ettiğini göstermiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda önemli bir kütle kaybının olmayışı, LTA-TÇH kompozitinin ısıl kararlılığını ortaya koymuştur.
- BET analizleri sonucunda kompozit maddenin yüzey alanı kaplanmamış LTA ninkinden daha yüksek çıkmıştır. Kübik LTA parçacıklarının yüzeyini kaplayan TÇH kristalitlerinde bulunan nano-galeriler nedeniyle yüzey alanı artmıştır.
- Zeta potansiyel ölçümleri sonucunda, eksi yüklü LTA'nın potansiyelinin, artı yüklü TÇH kabuğun etkisiyle azaldığı görülmüştür.
- LTA, TÇH ve LTA-TÇH malzemeleri ile gerçekleştirilen adsorpsiyon denemelerinde her üç malzemenin de hem pentaborat ve hem de amonyum iyonlarını adsorpladığı, kompozitin amonyum ve pentaborat iyonlarını adsorplama kapasitesinin TÇH ve LTA'dan daha yüksek olduğu bulunmuştur.
- Amonyum iyonlarının adsorpsiyonu için :
LTA-TÇH > LTA > TÇH sırasıyla
ve pentaborat iyonlarının adsorpsiyonu için borat konsantrasyonuna bağlı olarak:
LTA-TÇH ≥ TÇH ≥ LTA sırasıyla yüzde adsorpsiyonun azaldığı görülmüştür.
- LTA-TÇH ile amonyum adsorpsiyonunda % 80 ve pentaborat adsorpsiyonunda % 70'e yakın değerlere ulaşılmıştır.
- Bu çalışma sonucunda elde edilen LTA-TÇH kompozitinin kendisini oluşturan her iki bileşenin adsorpsiyon özelliklerini taşıdığı saptanmıştır. Bu şekilde elde edilen bir nanokompozit malzemenin, atık sulardan hem anyon hem de katyon uzaklaştırmak konusunda kullanılabileceği ve kendisini oluşturan malzemelerin ayrı ayrı kullanılmasına karşı daha etkin bir alternatif olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] Breck, D. W.,. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*. London: John Wiley and Sons pp 22-23, **1974**.
- [2] Synthetic Zeolites - Structure, Clasification, Current Trends In Zeolite Synthesis *International Science conference*, Stara Zagora, Bulgaria, 4-5 June **2009**.
- [3] Bekkum, V. H., Flanigen, E.M., Jacobs, P.A., Jansen, J.C., *Introduction to Zeolite Science and Practice*, 2nd. Revised Edition., Elsevier, Amsterdam, **1991**.
- [4] Breck, D. W., *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*. London: John Wiley and Sons, p.4, **1974**.
- [5] Sivaguru, J., Saito, H., Solomon, M.R., Kaanumalle L.S., Poon, T., Jokkusch, S., dam, W., Ramamurthy, V., Inoue, Y., Turro, N.J., "Control of Chirality by Cations in Confined Spaces: Photooxidation of Enecarbamates Inside Zeolite Supercages", *Photochemistry and Photobiology*, 82, 123. **2006**.
- [6] Kennedy, B. A., Ed.; *In Surface Mining; Society for Mining Metallurgy & Exploration, Inc.*; pp 1206. **1990**.
- [7] Bell, R. G. What are Zeolites. <http://www.bza.org/> Temmuz, **2013**.
- [8] Çalış, N., *Manisa-Gördes Bölgesi Zeolitlerinin Zenginlestirilmesinde YapısalÖzelliklerin Etkisi*", Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, **2003**.
- [9] Tsitsishvili, G.V., Andronikashvili, T.G. , Kirov, G.N., Filizova, L.D., *Natural Zeolites*, Simon and Schuster International Group, 101-204 **1992**.
- [10] Gülen,J., Zorbay, F., Arslan, S. "Zeolitler ve Kullanım Alanları" *Karaelmas Science and Engineering Journal 2 (1)*, 63-68, **2012**.
- [11] Atlas of Zeolite Framework Types. http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_tm.xsl?-db=Atlas_main&-lay=tm&STC=LTA&-find (Temmuz, **2013**)
- [12] Database of Zeolite Structures. <http://www.iza->

structure.org/databases/ModelBuilding/LTA.pdf (Temmuz, **2013**)

- [13] Rives, V. "Layered double hydroxides Present and future", New York, NY, USA, Nova Science Publishers, **2001**.
- [14] Parades, S.P., Valenzuela, S.M., Fetter, G., Flores, S.O., "TiO₂/MgAl Layered Double Hydroxides Mechanical Mixtures as Efficient Photocatalysts in Phenol Degradation", *Journal of the Physics and Chemistry of Solids*, 72, 914-919, **2011**.
- [15] Chengle J. W. "Controlled Synthesis and Properties of Layered Double Hydroxides", Doktora Tezi, Oxford Üniversitesi, Cambridge, **2012**.
- [16] Goh, G.-H., Lim, T.-T., Dong, Z. "Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review", *Water Research*, 42, 1343–1368, **2008**.
- [17] Das N.N., Konar, J., Mohanta, M.K., Srivastava, S.C. "Adsorption of Cr(VI) and Se(IV) from their aqueous solutions onto Zr⁴⁺ substituted ZnAl/MgAl-layered double hydroxides" *Journal of Colloid Interface Science.*, 270, 1-8, **2004**.
- [18] Genti G., Perathoner, S. "Catalysis by layered materials: A review", *Microporous Mesoporous Materials*. 107, 3-15, **2008**.
- [19] Ay, A. N., Konuk, D., Zümreoglu-Karan, B. "Prolate spheroidal hematite particles equatorially belt with drug-carrying layered double hydroxide disks: Ring Nebula-like nanocomposites", *Nanoscale Research Letters*, 6:116, **2011**.
- [20] Ay, A.N., Zümreoglu-Karan, B., Temel, A. "Boron removal by hydrotalcite-like, carbonate-free Mg–Al–NO₃-LDH and a rationale on the mechanism", *Microporous and Mesoporous Materials*, 98, 1–5, **2007**.
- [21] Zümreoglu-Karan, B., Ay, A.N. "Layered Double Hydroxides-Multifunctional Nanomaterials", *Chemical Papers*, 66, 1-10, **2012**.
- [22] Cavani, F., Trifiro, F., Vaccari, A. Hydrotalcite type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, 11, 173–301, **1991**.
- [23] Ramesh T.N., Kamath, P.V."Planar defects in layered hydroxides: Simulation and structure refinement of β-nickel hydroxide", *Materials Research Bulletin*, 43 3227-3233, **2008**.
- [24] Rives, V., Ulibarri, M. A. "Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates". *Coordination Chemistry Reviews*, 181, 61–120, **1999**.
- [25] Cornejo, J., Celis, R., Pavlovic, I., Ulibarri, M. A. "Interactions of pesticides

- with clays and layered double hydroxides: a review.” *Clay Minerals*, 43, 155–175, **2008**.
- [26] Forano, C., Vial, S., Mousty, C. “Nanohybrid enzymes – layered double hydroxides: Potential applications.” *Current Nanoscience*, 2, 283–294, **2006**.
- [27] Singh, R., Ram Reddy, M. K., Wilson, S., Joshi, K., Diniz da Costa, J. C., Webley, P. “High temperature materials for CO₂ capture”. *Energy Procedia*, 1(1), 623–630, **2009**.
- [28] Yu, J. J., Wang, X. P., Tao, Y. X., Hao, Z. P., Xu, Z. P. “Effective Nox decomposition and storage/reduction over mixed oxides derived from layered double hydroxides” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 5794–5797, **2007**.
- [29] Galejov., K., Obalov., L., Jir.tov., K., Pacultov., K., Kovanda, F. “N₂O catalytic decomposition — effect of pelleting pressure on activity of Co-Mn-Al mixed oxide catalysts” *Chemical Papers*, 63, 172–179, **2009**.
- [30] Bruce, D.W., O’Hare D., Walton, R.I., “Biomedical Applications of Layered Double Hydroxides”, *Low Dimensional Solids*, Ch.3, Wiley, **2010**.
- [31] [http://www.iza-online.org/synthesis/Recipes/Linde% 20Type% 20A.html](http://www.iza-online.org/synthesis/Recipes/Linde%20Type%20A.html) (Haziran, **2013**)
- [32] Weicher F.H. *Standard Methods of Chemical Analysis*, Part B, sixth ed., Van Nostrand, Princeton, New Jersey, 2406-2407, **1963**.
- [33] Solorzano L. “Determination of ammonia in natural water by the phenolhypochlorite method” *Limnol. Oceanography*. 14, 799-801, **1969**.
- [34] http://www.iza-structure.org/databases/books/Collection_4ed.pdf (sayfa 214-215) (Haziran, **2013**)
- [35] G. Karge, “Characterization by infrared spectroscopy” *Microporous Mesoporous Materials*, 22, 547, **1998**.
- [36] Tounsi, H., Mseddi,S., Djemel, S. Preparation and characterization of Na-LTA zeolite from Tunisian sand and aluminum scrap *Physics Procedia* 2 1065–1074, **2009**.
- [37] Van Reeuwijk, L. P. “The thermal dehydration of natural zeolites”: *Mededelingen Landbouwhogeschool* 74-9, Wageningen, Netherlands, 88 pp. **1974**.
- [38] Bish D L, and Carey J W, “Natural zeolites: Occurrence, properties, applications” *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. 45, p403, **2001**.

- [39] Hernandez-Moreno MJ, Ulibarri MA, Rendon JL, Serna C.J., "IR characteristics of hydrotalcite-like compounds". *Physics and Chemistry of Minerals*;12, 34–38, **1985**.
- [40] Yamada H, Watanabe Y, Tamura K, "Development of Environmental Purification Materials with Smart Functions", *Nukleonika*, 51, S61-S67, **2006**.
- [41] Patterson, A. "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination". *Physical Review*. **56** (10): 978–982), **1939**.
- [42] Xu, Z.P., Jin, Y., Liu, S., Zheng P.H., Lu, G.Q.M., "Surface Charging of Layered Double Hydroxides During Dynamic Interactions of Anions at the Interfaces", *J Colloid Interface Science*,326, 522-529, **2008**.

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Deniz Konuk
Doğum Yeri : Ankara
Medeni Hali : Evli
E-posta : dkonuk@gmail.com
Adresi : Alazkent Sitesi 10/A Türkkonut Çayyolu Ankara

Eğitim

Lise : Ankara Anadolu Lisesi 1994 – 2001
Lisans : Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü 2002 – 2010
Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü 2010-2013

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce : İleri

İş Deneyimi

Redoks Ltd. Şti 04.2010 – 03.2011
E-Kalite Ltd. Şti 10.2011 – 07.2013

Deneyim Alanları

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

-

Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu İle Katıldığı Toplantılar

-