

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**NANO ÖLÇEKLİ ZEOLİTLERİN SENTEZİ VE YAPISAL
KARAKTERİZASYONU**

ERTAN KARAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Özkan DEMİRBAŞ
Doç. Dr. Mehmet Harbi ÇALIMLI
Doç. Dr. Zeynep BİCİL**

BALIKESİR, TEMMUZ – 2026

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “**Nano Ölçekli Zeolitlerin Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu**” başlıklı tezde;

- Tüm bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Kullanılan veriler ve sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Tüm bilgi ve sonuçları bilimsel araştırma ve etik ilkelere uygun şekilde sunduğumu,
- Yararlandığım eserlere atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,

beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Ertan Karan

ÖZET

**NANO ÖLÇEKLİ ZEOLİTLERİN SENTEZİ VE YAPISAL
KARAKTERİZASYONU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ERTAN KARAN
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. ÖZKAN DEMİRBAŞ)
(EŞ DANIŞMAN: DOÇ. DR. MEHMET SALİH NAS)
BALIKESİR, HAZİRAN, 2026**

Bu tez çalışmasında, Balıkesir-Bigadiç yöresi doğal zeolit yataklarından kırma ve öğütme süreçleri neticesinde endüstriyel atık olarak ortaya çıkan klinoptilolit içerikli siklon tozlarının, fiziksel boyut indirgeme (sedimentasyon) teknikleriyle katma değeri yüksek nano/sub-mikron ölçekli reaktif malzemelere dönüştürülmesi amaçlanmıştır. Fizikokimyasal özelliklerdeki ve yüzey termodinamiğindeki değişimleri kıyaslayabilmek adına ayrıca hidrotermal yöntemle sentetik nano zeolit sentezlenmiştir. Elde edilen numunelerin yapısal, morfolojik ve elektrokinetik özellikleri XRF, SEM, BET, FTIR, TG/DTA ve pH-sürüklenme (drift) analizleri kullanılarak incelenmiştir. XRF bulguları, ham siklon tozlarının 5,42 Si/Al atomik oranına sahip, yüksek saflıkta bir klinoptilolit fazı olduğunu göstermiştir. Saf su ve etanol ortamlarında gerçekleştirilen kolloidal sedimentasyon işlemleri sonucunda, SEM analizleri ile plaka kalınlığı 100 nm'nin altına inen levhamsı partiküller elde edildiği; özellikle etanolün düşük dielektrik sabiti sayesinde aglomerasyon (kümelenme) eğiliminin başarıyla azaltıldığı belirlenmiştir. Sentetik zeolitin ise kübofaydastik bir morfolojiye sahip olduğu tespit edilmiştir BET analizleri, fiziksel boyut indirgeme işlemi sonucunda ham zeolitte 11,41 m²/g olan spesifik dış yüzey alanının saf su ortamında 13,80 m²/g'ye çıktığını; etanol ortamında ise aglomerasyonun (kümelenme) başarıyla engellenmesi sayesinde iki katından fazla artarak 23,55 m²/g seviyesine ulaştığını ortaya koymuştur. TG/DTA ve FTIR sonuçları, uygulanan fiziksel hidrodinamik işlemlerin alüminosilikat iskelet yapısını bozmadığını ve malzemenin yüksek termal stabilitesini koruduğunu kanıtlamıştır. Kinetik pH testleri sonucunda hesaplanan Sıfır Yük Noktası (PZC) değerlerinin; ham zeolitte 10,2 iken saf suda 9,8'e, etanolde 9,7'ye ve sentetik numunede 9,1'e gerilediği saptanmıştır. Bu elektrokinetik değişim, uygulanan boyut indirgeme ve sentez işlemlerinin zeolit yüzeyindeki inorganik safsızlıkları uzaklaştırarak aktif hidroksil asiditesini daha belirgin hale getirdiğini göstermektedir. Geliştirilen bu yöntemler, endüstriyel atık konumundaki siklon tozlarının ağır metal adsorpsiyonu gibi çevresel uygulamalara uygun, yüksek yüzey aktivitesine sahip nanomalzemelere dönüştürülebileceğini göstermektedir.

ANAHTAR KELİMELELER: Boyut İndirgeme, Doğal Zeolit, Klinoptilolit, Kolloidal Sedimentasyon, Nano Zeolit, Sıfır Yük Noktası (PZC)

ABSTRACT

SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF NANOSCALE ZEOLITES

MSC THESIS

ERTAN KARAN

BALIKESIR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF. DR. ÖZKAN DEMİRBAŞ)
(CO-SUPERVISOR: DOÇ. DR. MEHMET SALİH NAS)
BALIKESİR, JUNE - 2025

In this thesis study, it was aimed to convert clinoptilolite-containing cyclone dusts, which emerge as industrial waste as a result of crushing and grinding processes from natural zeolite deposits in the Balıkesir-Bigadiç region, into high value-added nano/sub-micron scale reactive materials using physical size reduction (sedimentation) techniques. In order to compare the changes in physicochemical properties and surface thermodynamics, synthetic nano zeolite was also synthesized via the hydrothermal method. The structural, morphological, and electrokinetic properties of the obtained samples were investigated using XRF, SEM, BET, FTIR, TG/DTA, and pH-drift analyses. XRF findings showed that the raw cyclone dusts exhibit a high-purity clinoptilolite phase with a Si/Al atomic ratio of 5.42. As a result of the colloidal sedimentation processes carried out in pure water and ethanol media, it was determined by SEM analyses that tabular particles with a plate thickness decreasing below 100 nm were obtained; and the agglomeration tendency was successfully reduced, especially due to the low dielectric constant of ethanol. Synthetic zeolite, on the other hand, was found to have a cubofaujasitic morphology. BET analyses revealed that while physical size reduction slightly increased the specific external surface area from 11.41 m²/g in raw zeolite to 13.80 m²/g in pure water, the use of ethanol successfully prevented agglomeration, doubling the surface area to 23.55 m²/g. TG/DTA and FTIR results proved that the applied physical hydrodynamic processes did not disrupt the aluminosilicate framework structure and that the material maintained its high thermal stability. The Point of Zero Charge (PZC) values calculated as a result of kinetic pH tests were determined to decrease from 10.2 in the raw zeolite to 9.8 in pure water, 9.7 in ethanol, and 9.1 in the synthetic sample. This electrokinetic change indicates that the applied size reduction and synthesis processes removed the inorganic impurities on the zeolite surface, making the active hydroxyl acidity more prominent. These developed methods demonstrate that cyclone dusts, which are considered industrial waste, can be converted into nanomaterials with high surface activity suitable for environmental applications such as heavy metal adsorption.

KEYWORDS: Size Reduction, Natural Zeolite, Clinoptilolite, Colloidal Sedimentation, Nano Zeolite, Point of Zero Charge (PZC)

Page Number : 63

Science Code / Codes : 20107, 20112

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1 Zeolitlerin Tanımı ve Yapısal Özellikleri	1
1.1.1 Zeolitlerin Özellikleri.....	2
1.1.1.1 Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Özelliği	2
1.1.1.2 İyon Değişirme Özelliği	3
1.1.1.3 Moleküler Elek Özelliği	3
1.1.1.4 Katalitik Özellikler	4
1.2 Doğal Zeolitler ve Bigadiç Yöresi Zeolit Potansiyeli	4
1.2.1 Doğal Zeolit Türleri.....	6
1.2.1.1 Klinoptilolit	6
1.2.1.2 Şabazit	7
1.2.1.3 Mordenit	7
1.2.1.4 Analsim.....	7
1.3 Sentetik Zeolitler ve Kullanım Alanları	8
1.3.1 Sentetik Zeolitler ve Kullanım Alanları	9
1.3.1.1 İyon Değişimi	9
1.3.1.2 Kataliz.....	9
1.3.1.3 Ayrıştırma ve İleri Teknolojiler.....	9
1.4 Nano Ölçekli Zeolitler ve Üretim Yöntemleri.....	10
1.4.1 Fiziksel Boyut İndirgeme Yöntemleri (Yukarıdan-Aşağıya Yaklaşımı).....	10
1.4.1.1 Mekanik Boyut İndirgeme (Bilyeli Öğütme / Ball Milling).....	10
1.4.1.2 Sedimentasyon (Çöktürme ve Yerçekimsel Ayrıştırma).....	11
1.4.1.3 Ultrasonik Kaviteasyon ve Dağıtma (Ultrasonic Dispersion).....	11
1.4.1.4 Boncuklu Değirmenlerde Islak Öğütme (Bead Milling)	12
1.4.2 Kimyasal Sentez Yöntemleri	12
1.4.2.1 Geleneksel Hidrotermal Sentez	12
1.4.2.2 Organik Şablon (SDA) Yönlendirmeli Sentez	13
1.4.2.3 Kolloidal (Berrak Çözelti) ve Sol-jel Yaklaşımları	13
1.4.2.4 Alkalın Füzyon Yöntemi	14
1.5 Tezin Amacı ve Kapsamı	14
2. MATERYAL VE YÖNTEM	16
2.1 Materyal	16
2.2 Yöntem.....	16
2.2.1 Doğal Zeolitlerin Boyut İndirgeme (Fraksiyonlama) İşlemleri.....	16
2.2.1.1 Saf Su Ortamında Kolloidal Süspansiyon ve Boyut İndirgeme	17
2.2.1.2 Etanol Ortamında Kolloidal Süspansiyon ve Boyut İndirgeme	17
2.2.2 Kimyasal Yöntemlerle Sentetik Nano Zeolit Sentezi.....	18
2.2.3 Karakterizasyon Çalışmaları.....	18

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
2.2.3.1 XRF Cihazı	18
2.2.3.2 Sem Cihazı.....	19
2.2.3.3 BET Cihazı	19
2.2.3.4 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi	19
2.2.3.5 Termal Analizler (Kalsinasyon, Kütle Kayıpları ve TG/DTA).....	19
2.2.4 pH aktivitesi ve Yüzey Asitlik/Bazlık Davranışlarının İncelenmesi.....	19
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	21
3.1 Doğal Zeolitlerin Boyut İndirgeme Bulguları	21
3.2 Sentetik Nano Zeolit Sentez Bulguları	24
3.3 Karakterizasyon Bulguları.....	25
3.3.1 XRF Bulguları ve Kimyasal Bileşim.....	26
3.3.2 SEM ve Partikül Boyutu Dağılımı Bulguları	28
3.3.3 BET Yüzey Alanı Bulguları	32
3.3.4 FTIR Spektrumları.....	36
3.3.5 Termal Davranışlar (TG/DTA ve Kütle Kayıpları).....	41
3.3.5.1 Ham Zeolit Numunesinin Termal Davranışları	41
3.3.5.2 Saf Su ile Boyutu İndirgenmiş Nano Zeolitin Termal Davranışları.....	42
3.3.5.3 Etanol Ortamında Boyutu İndirgenmiş Nano Zeolitin Termal Davranışları.....	44
3.3.5.4 Sentetik Nano Zeolitin Termal Davranışları	45
3.4 pH Aktivitesi ve Yüzey Davranışı Bulguları.....	47
3.4.1 Farklı Başlangıç pH'larında Asit-Baz Tamponlama Kapasitesi	47
3.4.1.1 Ham Zeolitin Asit-Baz Tamponlama Kapasitesi ve PZC Tayini	47
3.4.1.2 Saf Su Ortamında Boyutu İndirgenmiş Nano Zeolitin Asit-Baz Tamponlama Kapasitesi ve PZC Tayini	49
3.4.1.3 Etanol Ortamında Boyutu İndirgenmiş Nano Zeolitin Asit-Baz Tamponlama Kapasitesi ve PZC Tayini	51
3.4.1.4 Sentetik Nano Zeolitin Asit-Baz Tamponlama Kapasitesi ve PZC Tayini	52
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	55
4.1 Sonuçlar.....	55
4.1.1 Ham Zeolitin Kimyasal Karakterizasyon Sonuçları.....	55
4.1.2 Fiziksel Boyut İndirgeme ve Dispersiyon Ortamının Etkisi	55
4.1.3 Morfolojik Özellikler ve Boyut Analizi Sonuçları	55
4.1.4 Yüzey Alanı (BET) Bulguları	56
4.1.5 Termal Kararlılık (TG/DTA) ve Spektroskopik (FTIR) Özellikler.....	56
4.1.6 Elektrokinetik Yüzey Davranışları ve PZC Sonuçları.....	56
4.2 Öneriler.....	57
5. KAYNAKLAR.....	59
ÖZGEÇMİŞ	63

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1:	Kafes ya da bal peteğine benzer durumdaki zeolitlerin moleküler yapısı.....	2
Şekil 3.1:	Karıştırıcıdan alınan etanol ortamında çöktürülmüş nano ölçekli zeolitin t=0 anında beherdeki görüntüsü.....	21
Şekil 3.2:	Belirlenen çöktürme sürelerinin sonunda süspansiyonlarda meydana gelen faz ayrımları: a) 3 dk, b) 5 dk, c) 7.5 dk, d) 10 dk, e) 15 dk ve f) 20 dk.....	22
Şekil 3.3:	Belirlenen çöktürme sürelerinin sonunda süspansiyonlarda meydana gelen faz ayrımları: a) 3 dk, b) 5 dk, c) 7.5 dk, d) 10 dk, e) 15 dk ve f) 20 dk.....	29
Şekil 3.4:	Saf su ortamında boyutu indirgenmiş nano/sub-mikron ölçekli zeolite ait SEM görüntüsü. ..	30
Şekil 3.5:	Etanol ortamında boyutu indirgenmiş nano/sub-mikron ölçekli zeolite ait SEM görüntüsü.	31
Şekil 3.6:	Kimyasal yöntemle üretilen sentetik nano ölçekli zeolite ait SEM görüntüsü...	32
Şekil 3.7:	Doğal ham zeolit numunesine ait N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermini.....	33
Şekil 3.8:	Saf su ortamında boyutu indirgenmiş nano ölçekli zeolite ait N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermini.....	34
Şekil 3.9:	Etanol ortamında boyutu indirgenmiş nano ölçekli zeolite ait N ₂ adsorpsiyon - desorpsiyon izotermini.....	35
Şekil 3.10:	Sentetik nano ölçekli zeolite ait N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermini.....	36
Şekil 3.11:	105 °C'de ön kurutma işlemi görmüş ham, boyutları indirgenmiş ve sentetik zeolit numunelerinin karşılaştırmalı FTIR spektrumları.....	37
Şekil 3.12:	Ham zeolitin farklı kalsinasyon sıcaklıklarına bağlı FTIR spektrumlarındaki değişim.....	38
Şekil 3.13:	Saf su ortamında boyutu indirgenmiş nano zeolitin farklı kalsinasyon sıcaklıklarına bağlı FTIR spektrumlarındaki değişim.....	39
Şekil 3.14:	Etanol ortamında boyutu indirgenmiş nano zeolitin farklı kalsinasyon sıcaklıklarına bağlı FTIR spektrumlarındaki değişim.....	39
Şekil 3.15:	Sentetik nano zeolitin farklı kalsinasyon sıcaklıklarına bağlı FTIR spektrumlarındaki değişim.....	40
Şekil 3.16:	Ham zeolit numunesine ait TGA ve DTG termogramları.....	41
Şekil 3.17:	Saf su ortamında boyutu indirgenmiş nano zeolit numunesine ait TGA ve DTG termogramları.....	43
Şekil 3.18:	Etanol ortamında boyutu indirgenmiş nano zeolit numunesine ait TGA ve DTG termogramları.....	44
Şekil 3.19:	Sentetik nano zeolit numunesine ait TGA ve DTG termogramları.....	46
Şekil 3.20:	Ham zeolitin başlangıç pH=3, 5, 8, 10 ve 12 ortamlarındaki kinetik pH değişimleri.....	47
Şekil 3.21:	Ham zeolit numunesine ait Sıfır Yük Noktası (PZC) belirleme grafiği.....	48
Şekil 3.22:	Saf su ortamında boyutu indirgenmiş nano zeolitin başlangıç pH=3, 5, 8, 10 ve 12 ortamlarındaki kinetik pH değişimleri.....	49
Şekil 3.23:	Saf su ortamında boyutu indirgenmiş nano zeolit numunesine ait Sıfır Yük Noktası (PZC) belirlemesine ait grafiği.....	50
Şekil 3.24:	Etanol ortamında boyutu indirgenmiş nano zeolitin başlangıç pH=3, 5, 8, 10 ve 12 ortamlarındaki kinetik pH değişimleri.....	51
Şekil 3.25:	Etanol ortamında boyutu indirgenmiş nano zeolit numunesine ait Sıfır Yük Noktası (PZC) belirleme grafiği.....	52

ŞEKİL LİSTESİ (Devam)

	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.26: Sentetik nano zeolitin başlangıç pH=3, 5, 8, 10 ve 12 ortamlarındaki kinetik pH değişimleri... ..	53
Şekil 3.27: Sentetik nano zeolit numunesine ait Sıfır Yük Noktası (PZC) belirleme grafiği.....	54

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Türkiye’deki önemli doğal zeolit yatakları ve türleri.....	5
Tablo 1.2: Sentetik zeolitlerin halka sayısı ve gözenek boyutlarına göre sınıflandırılması..	9
Tablo 2.1: Deneylerde kullanılan analitik saflıktaki kimyasallar ve özellikleri.....	16
Tablo 3.1: Saf su ortamında çöktürme süresine göre elde edilen zeolit miktarları..	23
Tablo 3.2: Etanol ortamında çöktürme süresine göre elde edilen zeolit miktarları.....	23
Tablo 3.3: Doğal ham zeolit numunesinin bazı temel fizikokimyasal özellikleri..	26
Tablo 3.4: Doğal ham zeolit numunesinin XRF analizine göre kimyasal bileşimi.....	27

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisansım boyunca bilgi ve tecrübesiyle bana yol gösteren, tez çalışmamın başından sonuna kadar yardımlarını esirgemeyen, hayatın her alanında karşılaştığım zorluklarda bana rehberlik eden ve şefkatini eksik etmeyen çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Özkan Demirbaş'a,

Destegini esirgemeyen eş danışmanım Doç. Dr. Mehmet Salih Nas'a,

Tüm yardımları için Prof. Dr. Mehmet Doğan'a, Doç. Dr. Zeynep Bicil'e, Doç. Dr. Berna Koçer Kızılduman'a ve Cemre Makbule Yıldız'a,

Benden desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen annem Arzu Karan ile babam Nevzat Karan'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Balıkesir, 2026

Ertan Karan

1. GİRİŞ

1.1 Zeolitlerin Tanımı ve Yapısal Özellikleri

Zeolitler, alkali ve toprak alkali metalleri bulunduran, üç boyutlu kristal kafes yapısına sahip, mikro gözenekli ve hidratlı alüminosilikat mineralleridir (Breck, 1974). Kristal kafes yapıları, oksijen atomlarının ortaklaşa kullanıldığı $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ve $[\text{AlO}_4]^{5-}$ dörtyüzlülerinin (tetrahedral) köşe oksijenleri sayesinde birbirine bağlanmasından meydana gelmektedir (Auerbach et al., 2003). Zeolitlerin iskelet yapılarında Si/Al oranları ve içerdikleri katyonların türleri farklılık gösterse de, genel kimyasal yapıları Eşitlik (1.1)'de gösterilen genel formül ile ifade edilmektedir:

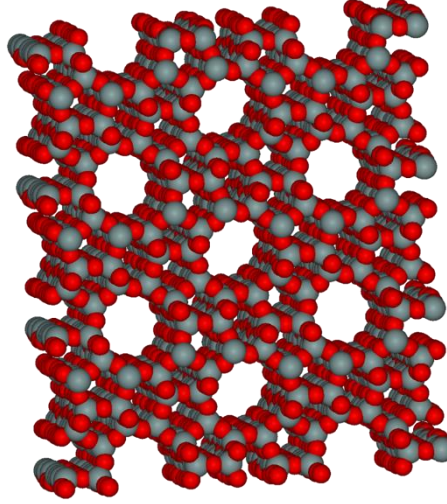
$$\text{M}_x/\text{n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot \text{wH}_2\text{O} \quad (1.1)$$

Burada M, yapıda bulunan çerçeve dışı katyonu (genellikle Na^+ , K^+ , Li^+ gibi alkali veya Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2} gibi toprak alkali metaller); n, katyonun değerlik yükünü; w, kristal kafesin boşluklarında yer alan su moleküllerinin sayısını; x ve y ise sırasıyla dörtyüzlü yapıdaki alüminyum ve silisyum atomlarının sayısını belirtmektedir (Flanigen, 1971). Çerçeve yapısındaki Al^{3+} iyonlarının Si^{4+} iyonları ile yer değiştirmesi, yapıda net bir negatif yük oluşmasına neden olur ve bu yük, iyon değişimine katılabilen ekstra çerçeve katyonları ile dengelenir (Colella, 2011).

Zeolitleri ilk keşfeden kişi, 1756 yılında İsveçli mineralog Axel Fredrik Cronstedt'tir. Cronstedt, incelediği bazı volkanik mineral örneklerini ısıttığında, yapılarında hapsedilmiş suyun hızla uzaklaşması sonucu köpürdüklerini gözlemlemiş ve bu minerallere Yunanca "kaynamak" (zeo) ve "taş" (lithos) kelimelerinden türetilen "zeolit" (kaynayan taş) ismini vermiştir (Corma, 2003).

Tarihsel süreçte zeolitlerin fizikokimyasal özellikleri hakkında pek çok çalışma yapılmıştır. 1840 yılında Damour zeolitlerin tersinir hidrasyon/dehidrasyon özelliklerini, 1858'de Eichorn ise iyon değiştirme yeteneklerini ortaya koymuştur. 1925 yılında Weigel ve Steinhoff, zeolitlerin sahip olduğu düzenli kristal boşlukların belirli boyutlardaki molekülleri tutup diğerlerini dışarıda bıraktığını kanıtlayarak "moleküler elek" kavramını literatüre kazandırmışlardır (Flanigen, 1971).

Zeolitlerin bu eşsiz moleküler elek yapısı ve üstün iyon değişim kapasiteleri, onları endüstriyel açıdan son derece değerli kılmaktadır. Şekil 1.1'de, zeolitlerin karakteristik gözenekli ve kanallı kristal kafes yapısı temsil edilmektedir (Polat vd, 2004).



Şekil 1.1: Kafes ya da bal peteğine benzer görünümdeki zeolitlerin moleküler yapısı.

Doğada genellikle volkanik kayaların hidrotermal alterasyonu (tüflerin gösel veya denizel ortamlarda değişimi) oluşan doğal zeolitler, yapılarında kil mineralleri ve kuvars gibi çeşitli safsızlıklar barındırabilirler. Türkiye, özellikle Balıkesir, Manisa ve Kütahya yörelerindeki yüksek rezervleri ile bu alanda dünyada önemli bir potansiyele sahiptir.

1.1.1 Zeolitlerin Özellikleri

Zeolitler; eşsiz kristal kafes yapıları, mikrogözeneklilikleri ve ayarlanabilir yüzey asitlikleri sayesinde iyon değiştirme, adsorpsiyon, moleküler elek ve katalizör olmak üzere dört temel fizikokimyasal özelliğe sahiptir. Bu özellikler, zeolitleri hem doğal süreçlerde hem de endüstriyel uygulamalarda (petrokimya, atık su arıtımı, gaz saflaştırma vb.) vazgeçilmez kılmaktadır (Valtchev and Tosheva, 2013).

1.1.1.1 Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Özelliği

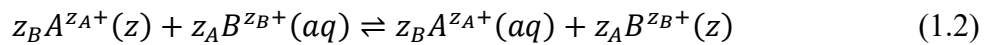
Adsorpsiyon, sıvı veya gaz fazındaki moleküllerin (adsorbat) katı bir malzemenin (adsorban) yüzeyinde tutunması olayıdır. Zeolitler, sahip oldukları düzenli iç kanallar ve kafes boşlukları sayesinde çok yüksek spesifik yüzey alanına (genellikle 300-700 m²/g) ve

mikro gözenek hacmine sahiptirler. Bu mikro gözenekli yapıları nedeniyle zeolitler, Langmuir (Tip I) izotermine uygun, son derece yüksek kapasiteli fiziksel adsorpsiyon gerçekleştirirler (Rouquerol et al., 2013).

Zeolit yüzeyindeki adsorpsiyon mekanizması temel olarak zayıf Van der Waals kuvvetlerine, dipol-dipol etkileşimlerine ve hidrojen bağlarına dayanır. Zeolitlerin alüminyum içeriği arttıkça (Si/Al oranı düştükçe) yapıdaki ekstra çerçeve katyonlarının sayısı artar, bu da malzemeye oldukça hidrofilik bir karakter kazandırır. Bu özellikleri sayesinde zeolitler, endüstriyel kurutma işlemlerinde mükemmel bir desikant (nem alıcı) olarak kullanılırlar. Sıcaklığın artırılması veya basıncın düşürülmesi ile adsorplanan moleküller yapıdan uzaklaştırılarak (desorpsiyon) zeolitler herhangi bir yapısal bozulma olmaksızın tekrar tekrar rejenere edilebilirler (Breck, 1974).

1.1.1.2 İyon Değişirme Özelliği

Zeolitlerin kristal kafeslerindeki iskelet yapısını oluşturan $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ve $[\text{AlO}_4]^{5-}$ dörtyüzlülerinin bazılarının yerine dörtyüzlülerinin geçmesi, yapıda net bir negatif yük açığı yaratır. Bu negatif yük, gözenek boşluklarında su molekülleriyle çevrelenmiş halde bulunan ve kafes yapısına nispeten zayıf bağlarla tutunan Na^+ , K^+ , Ca^{+2} veya Mg^{2+} gibi ekstra çerçeve katyonları tarafından dengelenir. Bu katyonlar hareketli oldukları için sulu çözeltilerdeki diğer katyonlarla yer değiştirebilirler (Alderton, 2021). Çözeltideki bir B^{z_B+} katyonu ile zeolit fazındaki (z) bir A^{z_A+} katyonu arasındaki iyon değişim reaksiyonu genel olarak Eşitlik (1.2)'deki gibi ifade edilir:



İyon değişim kapasitesi (CEC - Cation Exchange Capacity), zeolitin Si/Al oranına doğrudan bağlıdır; alüminyum miktarı arttıkça CEC değeri de artar. Çözeltideki ağır metal veya amonyum iyonlarının, zeolit gözeneklerindeki katyonlarla yer değiştirmesi prensibi, zeolitlerin su yumuşatma sistemlerinde ve atık su arıtımında yaygın olarak kullanılmasını sağlamaktadır (Colella, 1996).

1.1.1.3 Moleküler Elek Özelliği

Zeolitlerin en ayırt edici özelliklerinden biri, gözenek çaplarının atomik boyutlarda (genellikle 0.3 nm ile 1.0 nm arasında) ve son derece düzenli (üniform) olmasıdır. Bu

üniform gözenek açıklıkları, boyutları (kinetik çapları) bu açıklıklardan daha küçük olan moleküllerin kristal kafesin içine girip adsorplanmasına izin verirken; gözenek boyutundan büyük moleküllerin stearik engelleme nedeniyle dışarıda kalmasına neden olur (Flanigen, 1971).

Moleküler elek özelliği (şekil seçicilik) sayesinde zeolitler, endüstride birbirine çok benzeyen ve klasik distilasyon yöntemleriyle ayrılması zor veya maliyetli olan gaz/sıvı karışımlarının ayrıştırılmasında kullanılırlar. Örneğin, düz zincirli n-alkanların gözeneklere girip dallanmış izo-alkanların girememesi, petrokimyada oktan sayısının artırılması süreçlerinde bu özellikten faydalanılarak gerçekleştirilir (Smit and Maesen, 2008).

1.1.1.4 Katalitik Özellikler

Zeolitlerin asitliği ve şekil seçiciliği, onları kimya ve petrokimya endüstrilerinde (kraking, izomerizasyon, alkilasyon) dünyanın en önemli katı asit katalizörleri konumuna getirmiştir. Zeolitlerin katalitik aktiviteleri, Brønsted ve Lewis asit merkezlerinin (sitelerinin) varlığından kaynaklanır.

Çerçeve içindeki alüminyum (Al) ve silisyum (Si) atomlarını birbirine bağlayan oksijen atomları üzerindeki köprü hidroksil (-OH) grupları, reaksiyonlarda proton (H^+) verebildikleri için güçlü Brønsted asit merkezleri olarak görev yaparlar. Öte yandan, kafes yapısından ayrılmış ve tam koordine olmamış alüminyum türleri (ekstra çerçeve Al) ise elektron çifti kabul edebilme yetenekleriyle Lewis asit merkezlerini oluştururlar (Corma, 2003).

Dış yüzeylerinde gerçekleşen geleneksel katalizin aksine, zeolitler "kristal içi kataliz" yaparlar. Reaktanların, ürünlerin veya geçiş hallerinin (transition states) zeolit kanallarının geometrisine uyum sağlayıp sağlayamamasına bağlı olarak gelişen "şekil seçici kataliz", yan ürün oluşumunu minimuma indirerek olağanüstü bir reaksiyon seçiciliği sağlar (Yi et al., 2021).

1.2 Doğal Zeolitler ve Bigadiç Yöresi Zeolit Potansiyeli

Doğal zeolitler, endüstriyel, tarımsal ve çevresel uygulamalardaki yüksek potansiyelleri nedeniyle küresel ölçekte büyük bir ekonomik öneme sahiptir. Geçmiş yıllarda Küba ve ABD gibi ülkeler üretimi domine ederken, günümüzde Çin, Güney Kore, Yeni Zelanda ve

Türkiye dünyanın en büyük doğal zeolit üreticisi ülkeleri konumundadır. Küresel zeolit tüketiminin büyük bir bölümü petrokimya endüstrisinde, su arıtımında, tarımsal toprak düzenleyicilerinde ve hayvan yemi katkı maddelerinde kullanılmaktadır (USGS, 2023).

Türkiye, zengin volkano-sedimanter havzaları sayesinde yaklaşık 50 milyar tonluk tahmini rezerviyle dünyanın en önemli doğal zeolit potansiyeline sahip ülkelerinden biridir. Türkiye'nin özellikle Kuzeybatı ve İç Anadolu bölgeleri, potasyum açısından zengin riyolitik bileşimli geniş piroklastik kayaç alanlarına ev sahipliği yapmaktadır. Bu bölgelerdeki başlıca doğal zeolit yatakları ve içerdikleri baskın zeolit türleri Tablo 1.1'de özetlenmiştir.

Tablo 1.1: Türkiye'deki önemli doğal zeolit yatakları ve türleri (Akdoğan, 2018)

Zeolit yatakları (Bölge/İlçe)	Baskın Zeolit Türleri
Balıkesir Bigadiç	Klinoptilolit
Manisa Gördes	Klinoptilolit
Kütahya Şaphane	Klinoptilolit
İzmir Urla	Klinoptilolit
Kapadokya	Klinoptilolit, Şabazit, Mordenit, Erionit
Ankara-Polatlı, Beypazarı	Analsim
Bilecik-Gölpazarı, Göynük	Analsim

Tablo 1.1'den de görüleceği üzere, Türkiye'deki zeolit rezervlerinin çok büyük bir kısmını, endüstriyel katma değeri en yüksek tür olan "klinoptilolit" oluşturmaktadır (Alyüz, 2005). Bu rezervler içerisinde Balıkesir-Bigadiç bölgesi gerek saflık derecesi gerekse sahip olduğu yaklaşık 500 milyon tonluk görünür rezerviyle özel bir öneme sahiptir.

Bigadiç yöresindeki zeolit yataklarının oluşumu, Neojen dönemindeki gölsel ortamlarda meydana gelen jeokimyasal süreçlere dayanır. Bölgedeki piroklastik kayaçların (vitrik tüflerin) kapalı göl ortamlarında alkali sularla kimyasal bozunmaya uğraması sonucunda otijenik klinoptilolit mineralleri ve simektit grubu kil mineralleri (montmorillonit vb.) oluşmuştur (Gündoğdu vd., 1996). Kurak ve yarı kurak iklim koşullarında buharlaşmanın yüksek olması, göl sularının konsantrik bir şekilde zonlanmasına yol açmış; havzanın çevresinden merkeze doğru artan pH ve tuzluluk gradyanı, klinoptilolitin yüksek saflıkta

kristallenmesi için ideal termodinamik koşulları sağlamıştır. Mineralojik dönüşüm sürecinde volkanik camın yapısındaki K^+ ve Na^+ iyonları uzaklaşırken, gözenek suyunda yer alan Ca^{2+} iyonları zeolitik yapıya dahil olmuştur (Esenli vd., 2005).

Bigadiç klinoptilolitinin kalsiyum (Ca) açısından zengin bu özgün yapısı, ona üstün adsorpsiyon ve iyon değiştirme özellikleri kazandırmaktadır. Yapılan çalışmalarda, Bigadiç yöresinden elde edilen doğal zeolitlerin özellikle etilen gazı adsorpsiyonunda aktif karbon ve diğer modifiye zeolitlere kıyasla oldukça yüksek performans gösterdiği belirlenmiştir (Erdoğan, 2005). Ayrıca, atık sulardan ağır metal uzaklaştırılması amacıyla yapılan kinetik adsorpsiyon çalışmalarında, Bigadiç zeolitinin ağır metallere karşı $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Cr^{3+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Hg^{2+}$ şeklinde bir seçicilik sırası izlediği ve yüksek sıcaklıklarda giderim veriminin önemli ölçüde arttığı kanıtlanmıştır (Chibuzo et al., 2016).

1.2.1 Doğal Zeolit Türleri

Doğal zeolitler, kristal iskeletlerindeki dörtyüzlülerin (tetrahedra) bağlanma biçimlerine ve oluşturdıkları topolojik ağ yapılarına (framework) göre sınıflandırılırlar. Uluslararası Mineraloji Birliği (IMA) standartlarına göre doğal zeolitler; heulandit, mordenit, şabazit, analsim, natrolit, fillipsit ve erionit gibi temel yapısal gruplara ayrılmaktadır. Örneğin, heulandit grubunda klinoptilolit, heulandit ve stellerit bulunurken; mordenit grubunda mordenit, daşıyardit (dachiardite) ve ferrierit gibi türler yer alır (Coombs et al., 1998). Doğada bilinen 40'tan fazla doğal zeolit türü olmasına rağmen, endüstriyel, tarımsal ve çevresel uygulamalarda rezerv büyüklüğü ve fizikokimyasal özellikleri nedeniyle en çok tercih edilen ve ekonomik değeri en yüksek olan türler klinoptilolit, mordenit, şabazit ve analsimdir (Colella, 2011).

1.2.1.1 Klinoptilolit

Klinoptilolit, heulandit (HEU) topolojik grubunun silisyumca zengin bir üyesidir. Monoklinik kristal sistemine sahip olan klinoptilolit Si/Al atomik oranı genellikle 4.0'ün üzerindedir. Bu yüksek silisyum içeriği, minerale aside ve yüksek sıcaklıklara (yaklaşık 700 °C'ye kadar) karşı olağanüstü bir termal stabilite kazandırır (Andronikashvili et al., 2012). İki boyutlu kesişen kanal yapısına (8 ve 10 üyeli oksijen halkaları) ve yaklaşık %34-39 kristal boşluk hacmine sahiptir. Katyon değişim kapasitesi yüksek olup, özellikle amonyum (NH_4^+) ve ağır metal iyonlarına karşı yüksek seçicilik gösterir. Bu spesifik özellikleri sayesinde atık su arıtımında, tarımda toprak düzenleyici olarak ve gaz saflaştırma (örneğin

CO₂ ve H₂S giderimi) proseslerinde dünya çapında en çok kullanılan doğal zeolit türüdür (Wang and Peng, 2010).

1.2.1.2 Şabazit

Şabazit (CHA topolojisi), trigonal (rombohedral) kristal sisteminde kristallenir. Kristal içi boşluk oranı %47 seviyelerinde olup, bu değer doğal zeolitler arasındaki en yüksek boşluk hacimlerinden biridir. Si/Al oranı formasyona göre genellikle 1.5 ile 3.0 arasında değişim gösterir (Breck, 1974). Geniş gözenek pencereleri ve yüksek iç hacmi sayesinde kapasitesi oldukça yüksek bir adsorbandır. Doğada genellikle kalsiyum (Ca²⁺) açısından zengin formlarda bulunur, ancak iyonik kafesinde sodyum (Na⁺) ve potasyum (K⁺) da barındırabilir. Termal ve kimyasal stabilitesinin yüksek olması, gazların kurutulması ve moleküler boyutta ayrıştırılması işlemlerinde şabaziti avantajlı kılmaktadır.

1.2.1.3 Mordenit

Ortorombik kristal sistemine sahip olan mordenit (MOR topolojisi), tek boyutlu 12 üyeli (ana kanal) ve 8 üyeli (yan kanal) oksijen halkalarından oluşan paralel kanal sistemlerine sahiptir. Kristal boşluk oranı yaklaşık %28'dir. Si/Al oranının yüksek olması (genellikle 4.17 ile 5.0 aralığında), mordeniti asidik ortamlara ve termal şoklara karşı en dayanıklı doğal zeolitlerden biri yapmaktadır (Flanigen, 1971). Asit direncinin yüksekliği ve sahip olduğu güçlü Brønsted asit merkezleri sayesinde petrokimya endüstrisinde, özellikle asit katalizli izomerizasyon reaksiyonlarında doğal katalizör veya katalizör taşıyıcı olarak sıklıkla tercih edilir.

1.2.1.4 Analsim

Analsim (ANA topolojisi), kübik kristal sistemine sahip olup diğer zeolit türlerine kıyasla çok daha yoğun ve sıkı bir kristal örgüye (yaklaşık 2.25 g/cm³ iskelet yoğunluğu) sahiptir. Su molekülleri ve değişebilir katyonlar için kullanılabilir kristal içi boşluk hacmi nispeten düşüktür (%18). Yapısı genellikle sodyum (Na⁺) açısından zengindir ve Si/Al oranı karakteristik olarak 2.0 civarındadır (Coombs et al., 1998). Diğer geniş gözenekli zeolitler kadar aktif bir moleküler elek kapasitesine sahip olmasa da, özgül iyon değişim süreçlerinde ve jeolojik formasyonların (tuzlu ve alkali göl ortamlarının) jeokimyasal evrimini anlama çalışmalarında önemli bir indikatör mineral olarak işlev görür.

1.3 Sentetik Zeolitler ve Kullanım Alanları

Doğal zeolitler doğada bol miktarda bulunmalarına rağmen, içerdikleri safsızlıklar (kuvars, amorf cam, kil mineralleri vb.), gözenek boyutlarındaki düzensizlikler ve partikül boyutlarının tam olarak kontrol edilememesi gibi nedenlerle ileri teknoloji gerektiren bazı endüstriyel proseslerde yetersiz kalmaktadır. Bu sınırlamaları aşmak amacıyla, yüksek saflıkta, istenilen Si/Al oranında ve spesifik gözenek boyutlarında sentetik zeolitler laboratuvar ve endüstriyel ölçekte kimyasal yöntemlerle (genellikle hidrotermal sentez) üretilmektedir (Cundy and Cox, 2005).

Sentetik zeolitlerin tarihsel gelişimi 1940'lı yılların sonlarına dayanmaktadır. İlk olarak Richard Barrer ve Robert Milton'ın öncü çalışmalarıyla Zeolit A, X ve Y gibi düşük silikalı (alüminyumca zengin) sentetik zeolitler üretilmiştir. 1960'lı yıllarda ise Mobil Oil firması tarafından, petrokimya endüstrisinde devrim yaratan Beta ve ZSM-5 (MFI) gibi yüksek silikalı zeolitlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Günümüzde Uluslararası Zeolit Birliği (IZA) tarafından tanınan 250'den fazla zeolit topolojisi (çerçeve yapısı) bulunmakta olup, bunların çok büyük bir kısmı yalnızca sentetik yollarla elde edilebilmektedir (Baerlocher et al., 2007). Kataliz alanında sentetik zeolitler, özellikle hidrokarbon dönüşüm reaksiyonlarında endüstriyel ölçekte yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda en çok tercih edilen zeolit türlerinden biri ZSM-5'tir. Yüksek silika içeriğine sahip (Si/Al oranı 10'dan sonsuza kadar değişebilen) bir yapı olan ZSM-5, 10 üyeli oksijen halkalarından oluşan ve üç boyutlu olarak kesişen sinüzoidal ve düz kanallara sahiptir (Weitkamp, 2000). Yüksek silika içeriği, ZSM-5'e olağanüstü bir termal stabilite, yüksek asit direnci ve hidrofobik (suyu sevmeyen) bir karakter kazandırır. Çerçeve yapısında yer alan nadir Al^{+3} iyonları, nötr bir yapı oluşabilmesi için ortamdaki H^+ iyonlarını (protonları) çekerek oldukça kuvvetli izole Brønsted asit merkezleri oluşturur. ZSM-5'in alkilasyon ve izomerizasyon reaksiyonlarındaki eşsiz katalitik etkinliği ve "şekil seçiciliği", esasen bu güçlü asitlikten ve spesifik kanal geometrisinden kaynaklanmaktadır (Li et al., 2017).

Sentetik zeolitler, içerdikleri gözenek açıklıklarını oluşturan oksijen halkalarının sayısına göre genel olarak küçük, orta, geniş ve ekstra-geniş gözenekli olmak üzere sınıflandırılmaktadır. Endüstride yaygın olarak kullanılan bazı sentetik zeolitlerin yapısal sınıflandırması Tablo 1.2'te verilmiştir.

Tablo 1.2: Sentetik zeolitlerin halka sayısı ve gözenek boyutlarına göre sınıflandırılması (Weitkamp, 2000)

Zeolit Türü (IZA Kodu)	Halka Sayısı	Gözenek Sınıfı	Gözenek Açıklığı (Å)	Kanal Yapısı
Zeolit A (LTA)	8	Küçük Gözenekli	4.1 x 4.1	3-Boyutlu, Kesişen
Erionit (ERI)	8	Küçük Gözenekli	3.6 x 5.1	3-Boyutlu, Kesişen
ZSM-5 (MFI)	10	Orta Gözenekli	5.1 x 5.5	3-Boyutlu, Kesişen
ZSM-11 (MEL)	10	Orta Gözenekli	5.3 x 5.4	3-Boyutlu, Kesişen
Zeolit X, Y (FAU)	12	Geniş Gözenekli	7.4 x 7.4	3-Boyutlu, Kesişen
Mordenit (MOR)	12	Geniş Gözenekli	6.5 x 7.0	1-Boyutlu
Zeolit Beta (BEA)	12	Geniş Gözenekli	6.6 x 6.7	3-Boyutlu, Kesişen
VPI-5 (VFI)	18	Ekstra-Geniş	~12.1	1-Boyutlu

1.3.1 Sentetik Zeolitlerin Kullanım Alanları

Sentetik zeolitlerin kullanım alanları genel olarak üç ana başlık altında toplanabilir.

1.3.1.1 İyon Değişimi

Alüminyumca zengin sentetik zeolitler (Özellikle Zeolit A), yüksek sodyum değişim kapasiteleri nedeniyle deterjan endüstrisinde su yumuşatıcı olarak (çevreyi kirleten fosfatların yerine) dünya çapında milyonlarca ton kullanılmaktadır (Cundy and Cox, 2005).

1.3.1.2 Kataliz

Zeolit Y (FAU), petrol rafinasyonunda Akışkan Yataklı Katalitik Kraking (FCC) ünitelerinin temel bileşenidir ve ağır petrol fraksiyonlarını benzin gibi hafif ürünlere dönüştürür. ZSM-5 ise oktan artırıcı ve hafif olefin üretici bir katkı maddesi olarak kullanılır (Li et al., 2017).

1.3.1.3 Ayrıştırma ve İleri Teknolojiler

Sentetik zeolitler moleküler elek özellikleri sayesinde gaz ayrıştırma proseslerinde (örneğin havadan azot/oksijen ayrımı) kullanılır. Ayrıca son yıllarda biyoyumlu ve biyoaktif özellikleri keşfedilen nano boyutlu sentetik zeolitler; biyomedikal alanda hedeflendirilmiş

ilaç salınımı sistemlerinde, teşhis ve görüntülemelerde, yarı iletken gaz sensörlerinde (Sun et al., 2021) ve özellikle doku mühendisliğinde kemik implantı ve diş dolgusu kompozit malzemesi olarak yenilikçi potansiyeller sunmaktadır (Gülen vd., 2012; Bacakova et al., 2018).

1.4 Nano Ölçekli Zeolitler ve Üretim Yöntemleri

Nanoteknoloji, malzemenin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinin makro boyuttaki formlarına kıyasla köklü değişiklikler gösterdiği 1 ile 100 nm (1-100 nm) aralığındaki yapıların tasarımı, üretimi ve manipülasyonunu kapsayan disiplinlerarası bir bilim dalıdır (Aydoğdu, 2011). "Nano" ölçeğine inilmesi, malzemenin yüzey alanı/hacim oranını (spesifik yüzey alanı) dramatik bir şekilde artırmaktadır (Öndürücü ve Bilgin, 2008).

Nanomalzemelerin bu karakteristik özelliği, zeolitler gibi gözenekli yapılarla birleştirildiğinde olağanüstü sonuçlar doğurmaktadır (Cundy and Cox, 2005). Klasik mikrometre boyutundaki zeolit partiküllerinin aksine nano ölçekli zeolitler (nanozeolitler), gözenek ağlarının uzunluğunu kısaltarak moleküler difüzyon direncini minimuma indirir. Bu durum, reaktanların zeolitin iç yüzeyindeki aktif asit merkezlerine ulaşmasını hızlandırır ve reaksiyon kinetiğini (aktif bölge verimliliğini) önemli ölçüde iyileştirir. Nano ölçekli zeolitler, üretim stratejilerine göre "fiziksel boyut indirgeme (top-down)" ve "kimyasal sentez (bottom-up)" olmak üzere iki temel yaklaşımla elde edilmektedir.

1.4.1 Fiziksel Boyut İndirgeme Yöntemleri (Yukarıdan-Aşağıya Yaklaşımı)

Mevcut büyük boyutlu (ham veya ticari) zeolit kristallerinin çeşitli fiziksel ve mekanik kuvvetler uygulanarak nano boyutlara parçalanması işlemidir. Bu yaklaşımın en büyük avantajı, kimyasal sentez yöntemlerindeki gibi pahalı "Organik Yapı Yönlendirici Ajanlara (SDA)" ihtiyaç duyulmamasıdır (Wakihara et al., 2013).

1.4.1.1 Mekanik Boyut İndirgeme (Bilyeli Öğütme / Ball Milling)

Bilyeli öğütme, zeolit partiküllerinin yüksek enerjili seramik veya çelik bilyelerle çarpıştırılarak ufalanması prensibine dayanır. Bu teknik, nano zeolit üretiminde sıkça kullanılsa da yüksek darbe (impact) enerjisi zeolitin kristal yapısında lokal amorflaşmalara ve mikro gözeneklerin tıkanmasına neden olabilmektedir. Bu sorunu aşmak için öğütme işlemi sonrasında seyreltik alüminosilikat çözeltileri kullanılarak "yeniden kristalleştirme

(post-milling recrystallization)" işlemi uygulanabilmekte ve kristallliği yüksek nano zeolitler (örneğin ~60 nm boyutunda Zeolit X) geri kazanılabilmektedir (Wakihara et al., 2013).

1.4.1.2 Sedimentasyon (Çöktürme ve Yerçekimsel Ayırıştırma)

Sedimentasyon, kolloidal kimyada partiküllerin boyut, şekil ve yoğunluk farklarına dayanarak bir sıvı içerisinde ayrıştırılması işlemidir (Valtchev and Tosheva., 2005). Zeolit gibi katı partiküllerin deiyonize su veya etanol gibi bir dispersiyon ortamındaki yerçekimi etkisinde çökme davranışı, hidrodinamik olarak Stokes Yasası ile tanımlanmaktadır. Küresel olduğu varsayılan bir zeolit partikülünün kararlı (terminal) çökme hızı (V), Eşitlik (1.2) ile hesaplanır:

$$v = \frac{2r^2(\rho_p - \rho_f)g}{9\eta} \quad (1.2)$$

Burada v, partikülün terminal çökme hızını (m/s); r, zeolit partikül yarıçapını (m); ρ_p , zeolit yoğunluğunu (kg/m^3); ρ_f , akışkanın yoğunluğunu (kg/m^3); g, yerçekimi ivmesini (m/s^2); η ise akışkanın dinamik viskozitesini (Pa·s) ifade etmektedir.

Eşitliğe göre çökme hızı, partikül yarıçapının karesi ile doğru orantılıdır. Buna bağlı olarak, büyük (makro) zeolit partikülleri yüksek hızla dibe çökelirken, sub-mikron ve nano boyutlu partiküller Brown hareketlerinin de etkisiyle uzun süre süspansiyon (askıda kalma) halinde kalırlar. Tipik bir uygulamada; zeolit partikülleri sıvı içerisinde dispers edildikten sonra aglomerasyonun önüne geçmek için ultrasonik kavitasyona tabi tutulur ve yerçekimi etkisi altında (örneğin 24 saat) sedimentasyona bırakılır. Belirlenen sürenin sonunda üst fazda askıda kalan kolloidal kısım (nano fraksiyon) dekantasyon veya sifon yöntemiyle alınarak yüksek saflıkta nano zeolit elde edilir (Valtchev and Tosheva, 2005). Bu yöntem, kristal kafese zarar vermeyen ılıman bir ayırıştırma tekniğidir.

1.4.1.3 Ultrasonik Kavitasyon ve Dağıtma (Ultrasonic Dispersion)

Ultrason uygulaması (sonikasyon), sıvı bir ortamda yüksek frekanslı ses dalgalarının oluşturduğu ardışık sıkışma ve genleşme çevrimleriyle mikroskobik kavitasyon baloncukları yaratır. Bu baloncukların aniden patlamasıyla ortaya çıkan lokal yüksek sıcaklıklar ve güçlü şok dalgaları (kesme kuvvetleri), zeolit aglomeralarını parçalayarak nanopartiküllerin sıvı ortamda homojen ve kararlı bir şekilde dağılmasını sağlar (Taurozzi et al., 2012).

Prob tipi sonikatörler ile sıvı ortamda uygulanan yüksek ultrason gücü (örneğin 300-600 W aralığı), sedimentasyon öncesi partikül boyutunu küçültmekte ve dar bir boyut dağılımı (monodispersite) sağlamaktadır (Low et al., 2022). Ayrıca, ultrasonik kaviteasyonun zeolit sentez aşamasında (hidrotermal süreçte) kullanılması; nükleasyon (çekirdeklenme) hızını artırarak kristalleşme süresini önemli ölçüde kısaltmakta ve nihai zeolit ürününün kristallik derecesini iyileştirmektedir (Low et al., 2022).

1.4.1.4 Boncuklu Değirmenlerde Islak Öğütme (Bead Milling)

Boncuklu öğütme (bead milling), içerisinde 30–500 μm çapında çok küçük öğütücü boncuklar bulunan sıvı bazlı bir değirmen haznesinde gerçekleşir. Bu yöntemde, klasik bilyeli öğütmeye (ball milling) kıyasla çok daha düşük enerjili ancak yüksek frekanslı kesme (shear) kuvvetleri uygulanır. Sistemin enerjisi partikülü ezmek yerine yüzeyinden aşındırmaya odaklandığı için, zeolit mikrogözenek yapısının tıkanması ve iskeletin amorflaşması büyük ölçüde engellenmiş olur (Wakihara et al, 2013).

1.4.2 Kimyasal Sentez Yöntemleri

Kimyasal sentez yöntemleri, atomik veya moleküler düzeydeki silika ve alümina öncüllerinin belirli termodinamik koşullar altında bir araya getirilerek zeolit kristallerinin sıfırdan inşa edilmesi prensibine dayanır. Nano ölçekli zeolitlerin sentezinde, partikül büyümesinin sınırlandırılması ve dar bir boyut dağılımı (monodispersite) elde edilmesi amacıyla geleneksel sentez parametrelerinde çeşitli modifikasyonlar (organik şablon kullanımı, kolloidal çözeltiler vb.) uygulanmaktadır (Mintova et al., 2013).

1.4.2.1 Geleneksel Hidrotermal Sentez

Zeolitlerin laboratuvar ortamında üretilmesine yönelik en yaygın ve temel yöntem olan hidrotermal sentez, alüminosilikat jellerinin veya süspansiyonlarının kapalı otoklav reaktörler içerisinde, kendi buhar basınçları (otojen basınç) altında ve sulu ortamda ısıtılma işlemine tabi tutulmasıdır. Geleneksel hidrotermal sentez süreci genellikle 60 °C ile 200 °C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilir (Cundy and Cox, 2005). Bu proseste elde edilecek zeolit topolojisini, kristal boyutunu ve saflığını belirleyen temel parametreler; reaksiyon sıcaklığı ve süresi, ortamın alkalitesi (pH), kullanılan T-atomu (Si ve Al) öncüllerinin reaktifliği ve karışımın su/silika oranıdır. Hidrotermal yöntem, yüksek kristallik derecesine

sahip, saf ve kararlı zeolit fazlarının elde edilmesinde diğer konvansiyonel mekanizmalara kıyasla üstünlük sağlamaktadır (Kianfar et al., 2019).

1.4.2.2 Organik Şablon (SDA) Yönlendirmeli Sentez

Nano boyutlu sentetik zeolitlerin üretiminde en kritik adımlardan biri, sentez ortamına "Organik Yapı Yönlendirici Ajan (SDA - Structure Directing Agent)" adı verilen organik moleküllerin eklenmesidir. Genellikle tetraalkilamonyum tuzlarından (örneğin TPAOH, TEOAH) oluşan bu şablonlar, nükleasyon (çekirdeklenme) aşamasında alüminosilikat türleri ile etkileşime girerek belirli bir kristal iskeletinin termodinamik olarak stabilize edilmesini sağlarlar (Tosheva ve Valtchev, 2005). SDA molekülleri yalnızca spesifik gözenek yapılarını yönlendirmekle kalmaz, aynı zamanda büyüyen zeolit kristallerinin etrafını sararak steirik engelleme yaratır ve kristallerin aşırı büyümesini engelleyerek partikül boyutunun nanometre seviyesinde kalmasını garanti ederler. Sentez tamamlandıktan sonra, gözenekleri tıkayan bu organik şablonlar yüksek sıcaklıklarda (genellikle 500-600 °C) kalsinasyon işlemiyle yapıdan uzaklaştırılır (Mintova et al., 2013).

1.4.2.3 Kolloidal (Berrak Çözelti) ve Sol-jel Sentez Yaklaşımları

Zeolit taneciklerini 100 nm'den daha küçük boyutlarda ve dar bir boyut dağılımıyla elde etmek hedeflendiğinde, geleneksel yoğun jeller yerine kolloidal sol-jel sistemleri ve berrak başlangıç çözeltileri tercih edilir. Sol-jel yönteminde, monomerik yapıli silika ve alümina öncülleri (örneğin metal alkoksitler) kullanılarak oldukça reaktif ve homojen bir alüminosilikat ağı (sol) oluşturulur (Valtchev ve Tosheva, 2013).

Bu reaktif öncüllerin hızlı ve kontrolsüz bir şekilde aglomere olmasını (çökmesini) engellemek için, sentez karışımı genellikle düşük sıcaklıklarda (örneğin 0 °C civarında) belirli bir süre yaşlandırma (aging) işlemine tabi tutulur. Bu süreç, kristal büyümesi başlamadan önce sistemde çok sayıda homojen nükleasyon merkezinin oluşmasını sağlar. Çok sayıda çekirdeğin aynı anda oluşması, nihai partiküllerin boyutunun küçük kalmasıyla sonuçlanır. Oluşan nano zeolit kristalleri, geleneksel süzme yöntemleriyle ayıramayacak kadar küçük oldukları için, yüksek hızlı santrifüj sistemleri (genellikle >20.000 rpm) kullanılarak karışımdan izole edilir ve saflaştırılırlar (Valtchev and Tosheva, 2005).

1.4.2.4 Alkalın Füzyon Yöntemi

Alkalın füzyon, özellikle kil mineralleri, kömür uçucu külleri veya doğal zeolit maden atıkları gibi düşük reaktifliğe sahip katı ham maddelerin yüksek katma değerli sentetik zeolitlere dönüştürülmesinde kullanılan etkili bir ön kimyasal işlemdir. Bu yöntemde katı ham madde, sodyum hidroksit (NaOH) tozu ile belirli bir oranda karıştırılarak kül fırınlarında yüksek sıcaklıklarda (genellikle 500–600 °C) eritilir (füzyon). Bu yüksek termal enerji, ham maddedeki dirençli alüminosilikat fazların kristal yapısını bozarak onları suda kolayca çözünebilen reaktif sodyum alüminat ve sodyum silikat tuzlarına dönüştürür (Boycheva et al., 2013). Füzyon işleminden sonra elde edilen kütle deiyonize su içerisinde çözülür ve düşük sıcaklıklardaki (60-90 °C) hidrotermal aşamaya geçilerek yüksek kristallikte saf zeolit fazları (Faujasit, Zeolit A vb.) elde edilir.

1.5 Tezin Amacı ve Kapsamı

Zeolitler; sahip oldukları eşsiz kristal içi mikro gözeneklilik, yüksek iyon değiştirme kapasitesi ve moleküler elek özellikleri sayesinde kirlilik kontrolü, petrokimya, su arıtımı ve gaz ayrıştırma gibi pek çok endüstriyel alanda kritik bir rol oynamaktadır. Türkiye, özellikle Balıkesir-Bigadiç havzasındaki yüksek saflıktaki klinoptilolit yatakları ile dünyanın en önemli doğal zeolit rezervlerinden birine ev sahipliği yapmaktadır. Ancak doğal zeolitlerin madencilik faaliyetleri (öğütme, kırma ve eleme işlemleri) sırasında, havada asılı kalan ve siklon filtreler ile toplanan çok ince boyutlu "siklon tozları" endüstriyel bir yan ürün (atık) olarak ortaya çıkmaktadır. Bu ince boyutlu atıkların nanoteknolojik yaklaşımlarla işlenerek katma değeri yüksek, geniş yüzey alanına sahip reaktif malzemelere dönüştürülmesi hem endüstriyel verimlilik hem de çevresel sürdürülebilirlik açısından büyük önem taşımaktadır. Bu tezin temel amacı; Balıkesir-Bigadiç yöresine ait ham zeolit (klinoptilolit) siklon tozlarının, fiziksel boyut indirgeme (sedimentasyon) tekniği kullanılarak nano ve submikron boyutlara ayrıştırılması, elde edilen ürünlerin detaylı fizikokimyasal karakterizasyonlarının yapılması ve bulguların laboratuvar ortamında kimyasal (hidrotermal) yöntemle üretilmiş sentetik nano zeolitlerle kıyaslanmasıdır.

Bu ana hedef doğrultusunda, tez çalışmasının kapsamı şu spesifik adımlardan oluşmaktadır: Ham zeolit partiküllerinin yüzey özelliklerinin ve çökme kinetiklerinin incelenmesi amacıyla, saf su ve etanol olmak üzere iki farklı dispersiyon ortamında kolloidal sedimentasyon (fraksiyonlama) işlemlerinin gerçekleştirilmesi, fiziksel boyut indirgeme yöntemine alternatif ve referans oluşturması amacıyla, alüminosilikat öncülleri (sodyum

alüminat, sodyum metasilikat vb.) kullanılarak kimyasal yöntemle sentetik nano zeolit üretiminin laboratuvar şartlarında gerçekleştirilmesi, elde edilen doğal kökenli nano zeolitlerin, ham makro zeolitin ve sentetik nano zeolitlerin yapısal, kimyasal ve morfolojik bütünlüklerinin; X-Işını Floresan (XRF), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Partikül Boyutu Dağılımı, BET Yüzey Alanı, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ve Termal Analiz (Kalsinasyon kütle kayıpları ve TG/DTA) yöntemleri ile detaylı bir şekilde karakterize edilmesi, boyutları küçültülen ve kimyasal olarak sentezlenen örneklerin, farklı başlangıç pH'larına (pH 3, 5, 8, 10 ve 12) sahip çözeltilerdeki asit-baz tamponlama kapasitelerinin kinetik olarak takip edilmesi ve malzemenin yüzey kimyasının aydınlatılması amacıyla "Sıfır Yük Noktası" (PZC - Point of Zero Charge) değerlerinin deneysel olarak hesaplanması.

Bu çalışma ile, ülkemizin en değerli yerel kaynaklarından biri olan Bigadiç zeolitinin endüstriyel atık formlarının nanoteknolojik yöntemlerle değerlendirilebilirliği ortaya konulacak; fiziksel ve kimyasal sentez yöntemlerinin zeolit partikülleri üzerindeki yapısal etkileri karşılaştırmalı olarak bilimsel literatüre kazandırılacaktır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Materyal

Bu tez çalışması kapsamında kullanılan kimyasal reaktifler ve doğal zeolit numuneleri, sentez ve modifikasyon süreçlerinin hassasiyetine uygun olarak analitik saflıkta temin edilmiştir. Çalışmanın temel hammaddesi olan doğal zeolit (klinoptilolit), Balıkesir-Bigadiç bölgesindeki yataklardan çıkarılan ve kırma-öğütme işlemleri sırasında havada asılı kalarak endüstriyel vakum/siklon filtreleme sistemlerinde biriken "siklon tozu" formunda, Ege Zeolit Sanayi ve Ticaret Ltd. Şti.'den tedarik edilmiştir. Malzemenin mikronize siklon tozu formunda olması, laboratuvar ölçekli koloidal boyut indirgeme (sedimentasyon) işlemleri için termodinamik açıdan uygun bir başlangıç yüzey alanı sağlamıştır.

Nano zeolit sentezi, boyut indirgeme işlemleri ve pH aktivite (tamponlama) testlerinde kullanılan tüm kimyasallar Balıkesir Üniversitesi Kimya Bölümü araştırma laboratuvarlarından temin edilmiş olup, özellikleri Tablo 2.1'de özetlenmiştir.

Tablo 2.1: Deneylerde kullanılan analitik saflıktaki kimyasallar ve özellikleri

Kullanılan Kimyasallar	Formülü	Saflık derecesi/Markası
Etanol	C ₂ H ₅ OH	Analitik (IsoLabs)
Sodyum hidroksit	NaOH	Analitik (Merck)
Sodyum alüminat	NaAlO ₂	Analitik (Merck)
Sodyum metasilikat	Na ₂ SiO ₃	Analitik (Sigma-Aldrich)
Hidroklorik asit	HCl	%37 (IsoLab Chemicals)

Çalışmada yürütülen fiziksel (sedimentasyon) ve kimyasal (hidrotermal) sentez işlemleri ile tüm karakterizasyon testlerine ait hazırlık aşamaları laboratuvar koşullarında, oda sıcaklığında (23 ± 2 °C) gerçekleştirilmiştir.

2.2 Yöntem

2.2.1 Doğal Zeolitlerin Boyut İndirgeme (Fraksiyonlama) İşlemleri

Bigadiç yöresine ait ham zeolit siklon tozlarının, yapısal bütünlükleri bozulmadan sub-mikron ve nano boyutlara indirgenmesi amacıyla "koloidal sedimentasyon (çöktürme)" tekniği uygulanmıştır. Deneyler, ortamın dielektrik sabiti ve viskozitesinin çökeltme kinetiği

üzerindeki etkilerini kıyaslamak amacıyla hem deiyonize saf su hem de etanol ortamında eş zamanlı olarak yürütülmüştür.

2.2.1.1 Saf Su Ortamında Kolloidal Süspansiyon ve Boyut İndirgeme

Boyut indirgeme işleminin ilk aşamasında, 5 g ağırlığındaki ham zeolit tozu, 500 mL deiyonize saf su içeren beherin içerisine disperse edilmiştir. Partiküller arası aglomerasyonu (kümelenmeyi) engellemek ve homojen bir dağılım sağlamak amacıyla, hazırlanan karışım oda sıcaklığında 10 dakika boyunca yüksek hızlı manyetik karıştırıcıda işleme tabi tutulmuştur. Karıştırma işleminin ardından süspansiyon, yerçekimi etkisi altında kolloidal çökelme davranışını sergilemesi için dış etkilere yalıtılarak dinlenmeye bırakılmıştır.

Stokes Yasası dinamiklerine uygun olarak gerçekleşen çökelme sürecinin ilk 10 dakikası sonunda, beher içerisinde makroskobik olarak ayırt edilebilen üç farklı faz tabakası oluştuğu gözlemlenmiştir. İri ve ağır partiküllerin hızla dibe çöktüğü taban fazı ile berrak üst faz arasında kalan yaklaşık 200 mL hacmindeki "ara faz", süspansiyon halindeki sub-mikron ve nano ölçekli zeolit partiküllerini (kolloidler) barındırmaktadır. Bu zenginleştirilmiş ara faz, tabandaki makro partikülleri havalandırmamaya özen gösterilerek hassas bir pipet yardımıyla dekante edilmiş ve ayrı bir kaba aktarılmıştır. Elde edilen kolloidal sıvı, içerisindeki suyun buharlaştırılarak katı nano zeolitin geri kazanılması amacıyla 105 °C'ye ayarlanmış kurutma etüvünde sabit tartıma gelinceye dek bekletilmiş ve ardından spatül yardımıyla kazınarak karakterizasyon testleri için muhafaza edilmiştir (Valtchev and Tosheva, 2005).

2.2.1.2 Etanol Ortamında Kolloidal Süspansiyon ve Boyut İndirgeme

Etanol ortamındaki fraksiyonlama işlemi, saf su prosedürü ile tam olarak aynı basamakları içerecek şekilde tekrarlanmıştır. 5 g ham zeolit, 500 mL mutlak etanol içerisinde 10 dakika boyunca manyetik olarak karıştırılmış ve sedimantasyona bırakılmıştır. Etanolün yoğunluğunun ve viskozitesinin sudan farklı olması nedeniyle, partiküllerin sürtünme katsayıları değişmiş ve bu durum çökelme sürelerine doğrudan etki etmiştir. Çökelme profili tamamlandıktan sonra, nano zeolit partiküllerini içeren orta faz pipet yardımıyla izole edilmiş ve etanolün yapıdan tamamen uzaklaştırılması için 105 °C'de etüvde kurutulmuştur.

2.2.2 Kimyasal Yöntemle Sentetik Nano Zeolit Sentezi

Doğal kökenli zeolitlerin yapısal davranışlarını kıyaslayabilmek amacıyla, laboratuvar şartlarında "Aşağıdan-Yukarıya (Bottom-up)" yaklaşımına dayalı kimyasal (hidrotermal) sentetik nano zeolit üretimi gerçekleştirilmiştir. Sentez protokolü kapsamında öncelikle 50 mL deiyonize saf su içerisine 5,34 g sodyum hidroksit (NaOH) ilave edilmiş ve ekzotermik ısınmayı kontrol altında tutmak amacıyla soğuk su banyosu içerisinde manyetik karıştırıcı yardımıyla tamamen çözünmesi sağlanmıştır.

Alkalinitesi yüksek bu çözeltiye, alüminyum öncülü olarak sodyum alüminat (NaAlO_2) yavaş ve porsiyonlar halinde eklenerek homojen bir karışım elde edilene kadar karıştırma işlemine devam edilmiştir. Ardından sisteme silisyum kaynağı olarak sodyum metasilikat (Na_2SiO_3) ilave edilerek, zeolitın temel iskeletini oluşturacak olan primer alüminosilikat jeli (sol) elde edilmiştir. Homojen nükleasyonun (çekirdeklenmenin) sağlanması amacıyla hazırlanan jel, otoklav içerisinde $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmış etüvde 48 saat boyunca "yaşlandırma (aging)" işlemine tabi tutulmuştur. Yaşlandırma süresinin sonunda reaksiyon sıcaklığı $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye yükseltilmiş ve zeolitın kristal büyüme fazı için 4 gün (96 saat) beklenmiştir. Hidrotermal süre sonunda elde edilen katı nano zeolit partikülleri yüksek devirli santrifüj cihazı ile karışımdan ayrıştırılmış, ortam pH'ı 8.0'in altına düşüncüye dek deiyonize saf su ile defalarca yıkanmış ve son olarak $40\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat süreyle kurutularak kullanıma hazır hale getirilmiştir (Kannangara et al., 2020).

2.2.3 Karakterizasyon Çalışmaları

Tez kapsamında elde edilen ham zeolit, saf su ve etanol ile sedimente edilmiş nano zeolit ve sentetik nano zeolit numunelerinin mineralojik, morfolojik, termal ve yüzey kimyası özelliklerinin aydınlatılması amacıyla enstrümantal analiz cihazları kullanılmıştır.

2.2.3.1 X-Işını Floresan Spektrometresi (XRF)

Oksit bazlı elementel bileşimlerin ve zeolit karakterizasyonu amacıyla ham zeolitın X-Işını Floresan Spektrometresi (XRF) analizi gerçekleştirilmiştir.

2.2.3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Partikül Boyutu Analizi

Numunelerin yüzey morfolojilerinin, kristal geometrilerinin ve fiziksel işlemler sonrasındaki partikül boyutu dağılımlarının yüksek çözünürlükte görüntülenmesi amacıyla ZEISS EVO LS 10 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

2.2.3.3 Brunauer-Emmett-Teller (BET) Yüzey Alanı Ölçümü

Zeolit numunelerinin spesifik dış yüzey alanlarının ve mikrogözenek hacimlerinin belirlenmesi amacıyla, 77 K sıcaklıkta (sıvı azot ortamında) N₂ gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi kullanılarak BET yüzey alanı analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analiz, fiziksel ve kimyasal sentez yöntemlerinin gözeneklilik üzerindeki etkilerini kantitatif olarak ortaya koymuştur.

2.2.3.4 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Zeolitlerin iskelet yapısını oluşturan T-O (Si-O veya Al-O) titreşim bağlarının ve yapıda bulunan fonksiyonel grupların (hidroksil, su vb.) tanımlanması amacıyla PerkinElmer Spectrum 100 cihazı ile FTIR-ATR analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler, 4000-600 cm⁻¹ dalga boyu aralığında kaydedilmiştir.

2.2.3.5 Termal Analizler (Kalsinasyon ve TG/DTA)

Numunelerin yapısal sularını kaybetme (dehidroksilasyon) profillerinin ve yüksek sıcaklıklardaki fizikokimyasal kararlılıklarının belirlenmesi amacıyla iki farklı termal yöntem uygulanmıştır. Kalsinasyon kütle kaybı testleri için her bir numuneden 2.0 gram tartılarak Carbolite-CWF 1300 marka kül fırınında sırasıyla 200 °C, 500 °C ve 700 °C sıcaklıklarda 1 saat süreyle ısıtılma tabii tutulmuş ve desikatörde soğutulduktan sonra hassas tartımla nem kayıpları hesaplanmıştır. Eş zamanlı olarak, numunelerin sürekli ısıtılma davranışlarını (ekzotermik/endotermik tepkimeler) miligram hassasiyetinde takip etmek için PerkinElmer Diamond DTA/TG cihazı kullanılarak azot (N₂) atmosferi altında, 20 °C/dk ısıtma hızıyla 30-1000 °C aralığında Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TG/DTA) ölçümleri alınmıştır.

2.2.4 pH Aktivitesi ve Sıfır Yük Noktası (PZC) Tayini

Doğal ve nano formdaki zeolitlerin sulu ortamlardaki yüzey yükü davranışlarının ve asit-baz tamponlama kapasitelerinin incelenmesi amacıyla kinetik bir pH takip (pH-drift) yöntemi

uygulanmıştır. Bu yöntemle aynı zamanda malzemelerin "Sıfır Yük Noktası (PZC - Point of Zero Charge)" değerleri hesaplanmıştır.

Ölçümler için öncelikle 0.001 M Hidroklorik asit (HCl) ve 0.01 M Sodyum hidroksit (NaOH) kullanılarak geniş bir yelpazede asidik ve bazik referans stok çözeltileri hazırlanmıştır. Asidik ortam analizleri için stok HCl çözeltisi ultra saf su ile seri olarak seyreltilerek başlangıç pH'ları 3.0 ve 5.0 olan 100 mL'lik çözeltiler elde edilmiştir. Benzer şekilde, bazik ortam profilini oluşturmak üzere hazırlanan pH=12.0 olan stok çözelti hassas bir şekilde seyreltilerek pH 10.0 ve pH 8.0 olan çözeltiler hazırlanmıştır. Tüm çözeltilerin son hacimleri balon jojelerde tamamlanarak termal dengeye (23 ± 2 °C) gelmeleri sağlanmıştır.

Her bir pH setine eşit miktarda zeolit numunesi eklenerek XS Instruments marka kalibre edilmiş bir pH metre yardımıyla ortam pH'ındaki zamana bağlı değişim (drift) kronometrik olarak kaydedilmiştir. Karışımın termodinamik dengeye ulaşmasının ardından ölçülen son pH (pH_f) değerleri ile başlangıç pH (pH_i) değerleri arasındaki farklar ($\Delta pH = pH_f - pH_i$) hesaplanmış; çizilen ΔpH ile pH_i grafiğinde eğrinin X eksenini kestiği nokta ($\Delta pH = 0$), o malzemenin PZC değeri olarak belirlenmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Doğal Zeolitlerin Boyut İndirgeme Bulguları

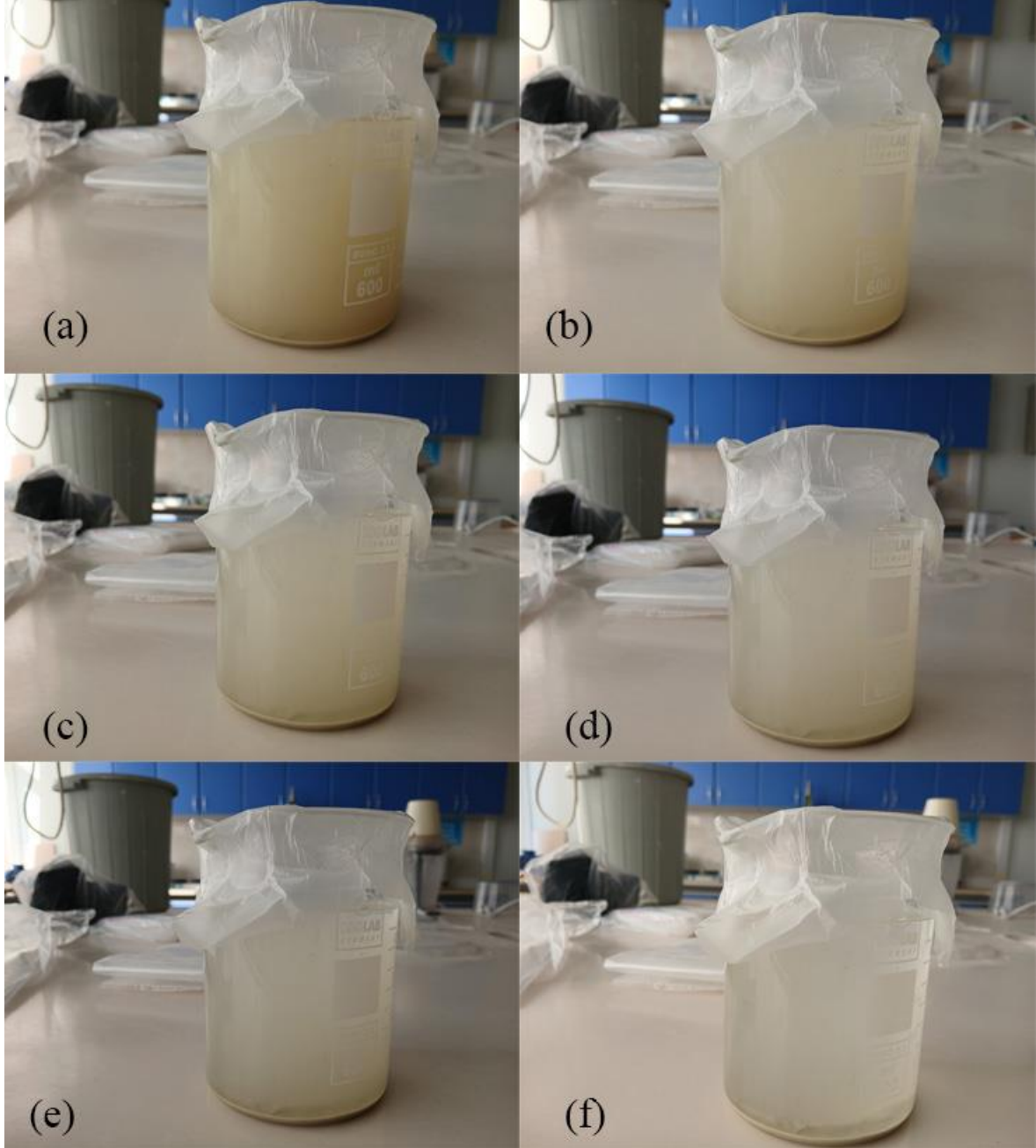
Bigadiç yöresi kaynaklı doğal zeolit siklon tozlarının saf su ve mutlak etanol ortamlarındaki kolloidal çökelme (sedimentasyon) kinetikleri, zamana bağlı faz ayrımı gözlemleri ve elde edilen sub-mikron/nano ölçekli fraksiyonların kütsel miktarları üzerinden incelenmiştir. Katı partiküllerin sıvı dispersiyon ortamı içerisindeki dağılımı ve aglomerasyon eğilimi, doğrudan akışkanın yoğunluğu, viskozitesi ve dielektrik sabiti gibi fizikokimyasal parametrelerine bağlıdır.

Süspansiyonların $t=0$ anındaki ilk homojen dağılım durumunu gösteren görsel bulgu Şekil 3.1'de sunulmuştur. Yüksek hızlı karıştırma ve sonikasyon işlemleri neticesinde, ham zeolit partiküllerinin sıvı faz içerisinde kararlı bir kolloidal süspansiyon oluşturduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.1: Karıştırıcıdan alınan etanol ortamında çöktürülmüş nano ölçekli zeolitinin $t=0$ anında beherdeki görüntüsü

Süspansiyonların yerçekimi etkisi altında dinlenmeye bırakılmasıyla birlikte, partikül boyutu ile doğru orantılı olarak çökelme süreci başlamıştır. Üç, beş, yedi buçuk, on, on beş ve yirmi dakikalık sedimentasyon süreleri sonunda sistemde meydana gelen faz ayrımı ve arayüzey oluşumları kronolojik olarak Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2: Belirlenen çöktürme sürelerinin sonunda süspansiyonlarda meydana gelen faz ayrımları: a) 3 dk, b) 5 dk, c) 7.5 dk, d) 10 dk, e) 15 dk ve f) 20 dk

Şekil 3.2'deki görsel veriler analiz edildiğinde, sedimentasyon süresi ilerledikçe Stokes Yasası'na uygun olarak iri partiküllerin hızla tabana doğru hareket ettiği ve orta fazdaki (ara

faz) bulanıklığın (bulanıklık derecesi partikül konsantrasyonunu ifade eder) kademeli olarak azaldığı tespit edilmiştir. Karışımlardan izole edilen bu ara fazların kurutulması neticesinde elde edilen nano/sub-mikron zeolit kütlelerinin zamana bağlı verileri Saf Su ortamı için Tablo 3.1'de, Etanol ortamı için ise Tablo 3.2'de sunulmuştur.

Tablo 3.1: Saf su ortamında çöktürme süresine göre elde edilen zeolit miktarları

Çöktürme süresi	Elde edilen zeolit miktarı
3 dakika	0,605 g
5 dakika	0,298 g
7,5 dakika	0,153 g
10 dakika	0,76 g
15 dakika	0,1 g
20 dakika	-

Tablo 3.2: Etanol ortamında çöktürme süresine göre elde edilen zeolit miktarları

Çöktürme süresi	Elde edilen zeolit miktarı
3 dakika	0,402 g
5 dakika	0,248 g
7,5 dakika	0,183 g
10 dakika	0,109 g
15 dakika	0,100 g
20 dakika	0,017 g

Deneysel bulgular incelendiğinde, her iki ortamda da sedimentasyon süresinin artışıyla paralel olarak ara fazdan elde edilen katı malzeme miktarının azaldığı görülmektedir. Bu durum, Stokes denklemine göre daha büyük hidrodinamik çapa sahip partiküllerin sistemi hızla terk ederek taban fazına geçmesiyle açıklanmaktadır. Ancak saf su ve etanol ortamları arasında çökme kinetiği açısından belirgin bir fark gözlenmiştir. Saf su ortamında (Tablo 3.1) ilk dakikalarda çökme oldukça hızlı gerçekleşirken ve 10. dakikada ara faz katı içeriği

minimum seviyeye (0,076 g) inerken; etanol ortamında (Tablo 3.2) çökelme hızı daha yavaş ve dengeli bir eğri sergilemiştir.

Bu durum akışkanların fizikokimyasal özellikleri ile doğrudan ilişkilidir. Mutlak etanolün oda sıcaklığındaki yoğunluğu ($\rho_f \approx 789 \text{ kg/m}^3$), suyun yoğunluğuna ($\rho_s \approx 997 \text{ kg/m}^3$) oranla daha düşüktür; bu fark teorik olarak çökelme hızını artırmalıdır. Ancak etanolün dinamik viskozitesi ($\eta_{\text{etanol}} \approx 1,2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$), saf suyun viskozitesine ($\eta_{\text{su}} \approx 0,89 \text{ mPa} \cdot \text{s}$) göre önemli ölçüde daha yüksektir. Stokes denkleminde viskozite terimi paydada yer aldığından, etanolün yüksek iç sürtünme direnci, zeolit partiküllerinin yerçekimsel hareketine karşı daha güçlü bir viskoz direnç (drag force) uygulamış ve çökelme hızını yavaşlatmıştır.

Ayrıca saf suyun yüksek dielektrik sabiti ($\epsilon \approx 80$), zeolit yüzeyindeki katyonların daha fazla hidrate olmasına ve partiküller arası elektrostatik çift tabaka itme kuvvetlerinin değişerek aglomerasyona yol açabilmesine neden olurken; etanolün düşük dielektrik sabiti ($\epsilon \approx 24$) kolloidal sistemin agregasyon ve sedimentasyon dinamiklerini stabilize etmiştir. Sonuç olarak, etanol ortamında yapılan fraksiyonlama işlemlerinin, dar bir boyuta sahip sub-mikron/nano zeolit elde etmek için daha kontrollü ve sürdürülebilir bir solvent ortamı sunduğu kantitatif olarak ortaya konulmuştur.

3.2 Sentetik Nano Zeolit Sentez Bulguları

Alüminosilikat öncüllerinin alkali ortamda kontrollü nükleasyon ve büyüme adımlarıyla bir araya getirilmesi esasına dayanan sentetik nano zeolit eldesinde, reaksiyon karışımının jelleşme dinamikleri ve hidrotermal kristalleşme parametreleri yakından takip edilmiştir. Sentezin ilk basamağında, sodyum hidroksit (NaOH) sulu çözeltisine sodyum alüminat (NaAlO_2) ve sodyum metasilikat (Na_2SiO_3) eklenmesiyle ani bir ekzotermik reaksiyon eşliğinde opak, viskozitesi yüksek amorf bir alüminosilikat jeli elde edilmiştir.

Sentez protokolünde uygulanan 50 °C'de 48 saatlik yaşlandırma (aging) adımı, nano ölçekli kristallerin eldesi açısından sistemin termodinamik dengesini doğrudan etkilemiştir. Yaşlandırma süreci boyunca, amorf jel fazı içerisinde yer alan alüminat ve silikat monomerleri/oligomerleri sürekli bir çözünme-kondenzasyon mekanizmasına tabi olmuştur. Bu ılıman termal enerji (50 °C), kristal büyümesini (crystal growth) kinetik olarak baskımlarken, sistem genelinde çok sayıda aşırı doymuş (supersaturated) primer

çekirdeklenme merkezinin (nükleus) homojen bir şekilde oluşmasını teşvik etmiştir (Cundy and Cox, 2005). Karışımda aynı anda ne kadar çok çekirdek olursa, sonraki aşamada kristal başına düşecek besleyici monomer miktarı o oranda azalmakta ve bu durum nihai partiküllerin mikrometre boyutuna ulaşamayarak nano seviyede kalmasını sağlamaktadır (Palčić et al., 2023).

Yaşlandırma evresinin ardından reaksiyon sıcaklığının 60 °C'ye yükseltilmesi ve 4 gün (96 saat) süreyle sabit tutulmasıyla hidrotermal kristalleşme fazına geçilmiştir. Bu aşamada, kararlı çekirdekler etrafında alüminosilikat oligomerlerinin düzenli bir şekilde dizilmesiyle kristal kafes iskeleti (framework) inşa edilmiştir. Sıcaklığın 60 °C gibi nispeten düşük bir seviyede tutulması, kristal büyüme hızını minimumda tutarak dar bir partikül boyutu dağılımının (monodispersite) korunmasına hizmet etmiştir (Mintova et al., 2013).

Hidrotermal periyot sonunda otoklavlardan çıkarılan süspansiyonun pH değerinin oldukça yüksek (>12) olduğu tespit edilmiştir. Katı fazın izolasyonu için uygulanan yüksek hızlı santrifüj ve deiyonize su ile yıkama işlemleri, gözenekler arasında hapsolmuş serbest sodyum iyonlarının (Na^+) ve reaksiyona girmeyen hidroksil (OH^-) gruplarının yapıdan uzaklaştırılmasını sağlamıştır. Karışımın pH değerinin 8,0 seviyesinin altına inmesi, nötrleşme yıkamasının başarıyla tamamlandığını ve zeolit kristal kafesinin kararlı bir forma kavuştuğunu teyit etmiştir. Santrifüj süzütüsünün süzgeç kağıdından geçirilerek 40 °C'lik düşük sıcaklıkta 24 saat kurutulması, nanopartiküllerin yüksek termal enerji altında aglomere (topaklanma) olmasını engellemiş ve serbest akışkan toz formunda saf sentetik nano zeolit ürünü elde edilmiştir. Fiziksel yöntemlerle üretilen nano zeolitlerin aksine, bu üretilen numunenin amorf kil safsızlıklarından tamamen arındırılmış, stokiometrik Si/Al oranı önceden tasarlanabilen yüksek saflıkta bir faz yapısına sahip olduğu öngörülmektedir (Kannangara et al., 2020).

3.3 Karakterizasyon Bulguları

Tez çalışması kapsamında incelenen ham zeolit, saf su ortamında boyutu indirgenmiş zeolit, etanol ortamında boyutu indirgenmiş zeolit ve kimyasal yöntemle sentezlenen sentetik nano zeolit numunelerinin mineralojik, morfolojik, termal ve fonksiyonel yüzey özellikleri enstrümantal analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Bu bulgular, uygulanan fiziksel ve kimyasal modifikasyon stratejilerinin zeolitik kafes yapısı üzerindeki etkilerini karşılaştırmalı olarak ortaya koymaktadır.

3.3.1 XRF Bulguları ve Kimyasal Bileşim

Başlangıç materyali olarak kullanılan Bigadiç yöresi klinoptilolit kökenli doğal zeolit siklon tozlarının temel fizikokimyasal parametreleri kantitatif olarak belirlenmiş ve elde edilen veriler Tablo 3.3'te sunulmuştur.

Tablo 3.3: Doğal ham zeolit numunesinin bazı temel fizikokimyasal özellikleri

Fizikokimyasal Parametre	Analiz Sonucu
Toz (yığın) yoğunluğu	1,42 g cm ⁻³
Katı yoğunluğu	2,14 g cm ⁻³
Sertlik	3,5 – 4,0 Mohs
Spesifik yüzey alanı (BET)	11,41 m ² g ⁻¹
Renk	Fildişi
Akışkanlaşma (ergime) sıcaklığı	1506 °C

Tablo 3.3'te yer alan fiziksel veriler incelendiğinde, ham zeolit numunesinin 1,57 meq g⁻¹ seviyesindeki katyon değişim kapasitesi (CEC) ve %40 oranındaki gözenekliliği, Bigadiç havzası klinoptilolit mineralinin yüksek iyon değiştirme potansiyeline sahip tipik yapısal özelliklerini yansıtmaktadır. Numunenin başlangıç pH değerinin alkali (8,68) seviyesinde ölçülmesi, sonraki bölümlerde tartışılacak olan asit-baz tamponlama ve sıfır yük noktası (PZC) testleri için kararlı bir elektrokimyasal zemin hazırlamaktadır.

Ham zeolit numunesinin oksit bazlı kantitatif elementel bileşimi X-Işını Floresan (XRF) Spektrometresi ile belirlenmiş ve kütlece yüzde (wt%) sonuçları Tablo 3.4'te verilmiştir.

Tablo 3.4: Doğal ham zeolit numunesinin XRF analizine göre kimyasal bileşimi

Bileşen	Kütlece Yüzde (wt%)
SiO ₂	69,20
Al ₂ O ₃	10,81
TiO ₂	0,08
Fe ₂ O ₃	1,18
Na ₂ O	0,37
K ₂ O	2,78
CaO	2,98
MgO	1,48
P ₂ O ₅	0,02
SO ₃	0,04
Kızdırma Kaybı (LoI, 1050 °C)	11,06

Zeolit literatüründe mineral topolojisinin ve hidrofobik/hidrofilik karakterin belirlenmesindeki en kritik parametre çerçeve yapısındaki silisyum/alüminyum (Si/Al) atomik oranıdır (Breck, 1974). Tablo 3.4'teki XRF kütle bileşim verileri üzerinden yapılan teorik hesaplamada, numunenin Si/Al atomik oranı Eşitlik (3.1) uyarınca 5,42 olarak hesaplanmıştır:

$$\frac{\text{Si}}{\text{Al}} = \frac{\% \text{SiO}_2 / 60,08}{\% \text{Al}_2\text{O}_3 / 101,96 \times 2} = 5,42 \quad (3.1)$$

Klinoptilolit mineralinin yapısal tanımı gereği Si/Al atomik oranının 4,0 ile 5,5 arasında değiştiği ve bu oranın yüksek olmasının minerale asidik ortamlara karşı bir direnç ile yüksek termal stabilite kazandırdığı bilinmektedir (Andronikashvili et al., 2012). Bu doğrultuda, 5,42 olarak hesaplanan özgün Si/Al değeri, Bigadiç maden atığı siklon tozlarının yüksek saflıkta ve asit direncine sahip bir "klinoptilolit" fazından oluştuğunu göstermektedir. Yapıdaki CaO (%2,98), K₂O (%2,78) ve MgO (%1,48) içerikleri zeolit kanallarında

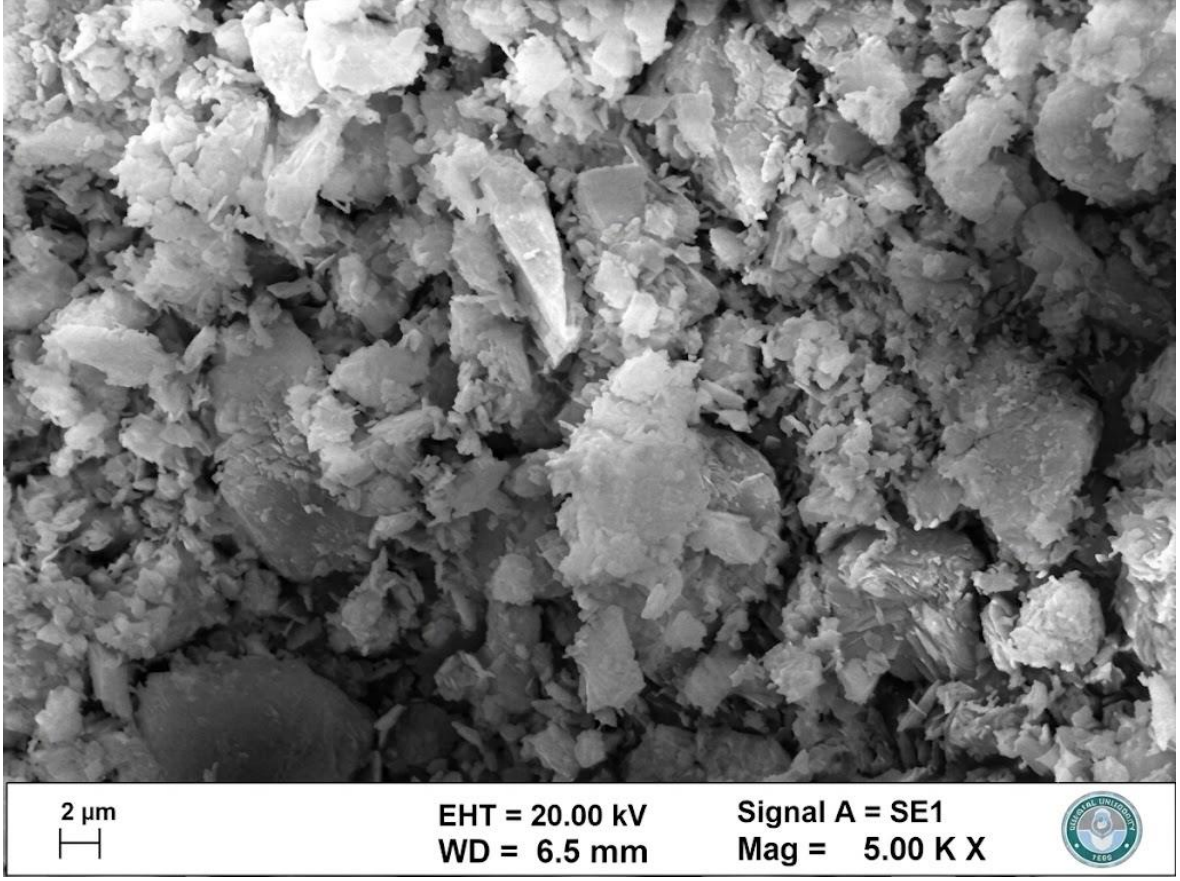
dengelenmiş temel ekstra-çerçeve katyonlarını temsil ederken, %11,06 oranındaki yüksek kızdırma kaybı (LoI) değeri zeolitik boşluklarda hapsolmuş kristal sularının varlığına işaret etmektedir.

Bu tezde yürütülen saf su ve etanol ortamlarındaki kolloidal sedimentasyon (fraksiyonlama) işlemleri, tamamen fiziksel boyut indirgeme ve hidrodinamik çöktürme mekanizmalarına dayanmaktadır. Bu süreçlerde numunelerin iskelet bütünlüğünü bozacak herhangi bir kimyasal reaksiyon veya asit liçi uygulanmadığı için, elde edilen sub-mikron veya nano ölçekli doğal zeolit fraksiyonlarının birim kütle başına düşen ana alüminosilikat iskelet bileşimi (SiO_2 ve Al_2O_3 oranları) teorik olarak değişmeden korunduğu düşünülmektedir. Dolayısıyla Tablo 3.4'te verilen XRF kimyasal profili ve elementel karakteristikler, boyutu indirgenmiş diğer doğal türevli örnekleri de temsil etmektedir (Valtchev ve Tosheva, 2013). Kimyasal nükleasyon yöntemiyle sentezlenen sentetik nano zeolit numunesi ise Bölüm 3.2'de detaylandırıldığı üzere amorf doğal safsızlıklardan tamamen bağımsız, tasarlanmış bir öncül stokiyo metrisine sahip olduğundan, doğal klinoptilolit serisinden tamamen ayrıran izole bir sentetik faz karakteri sergilemektedir.

3.3.2 SEM ve Partikül Boyutu Dağılımı Bulguları

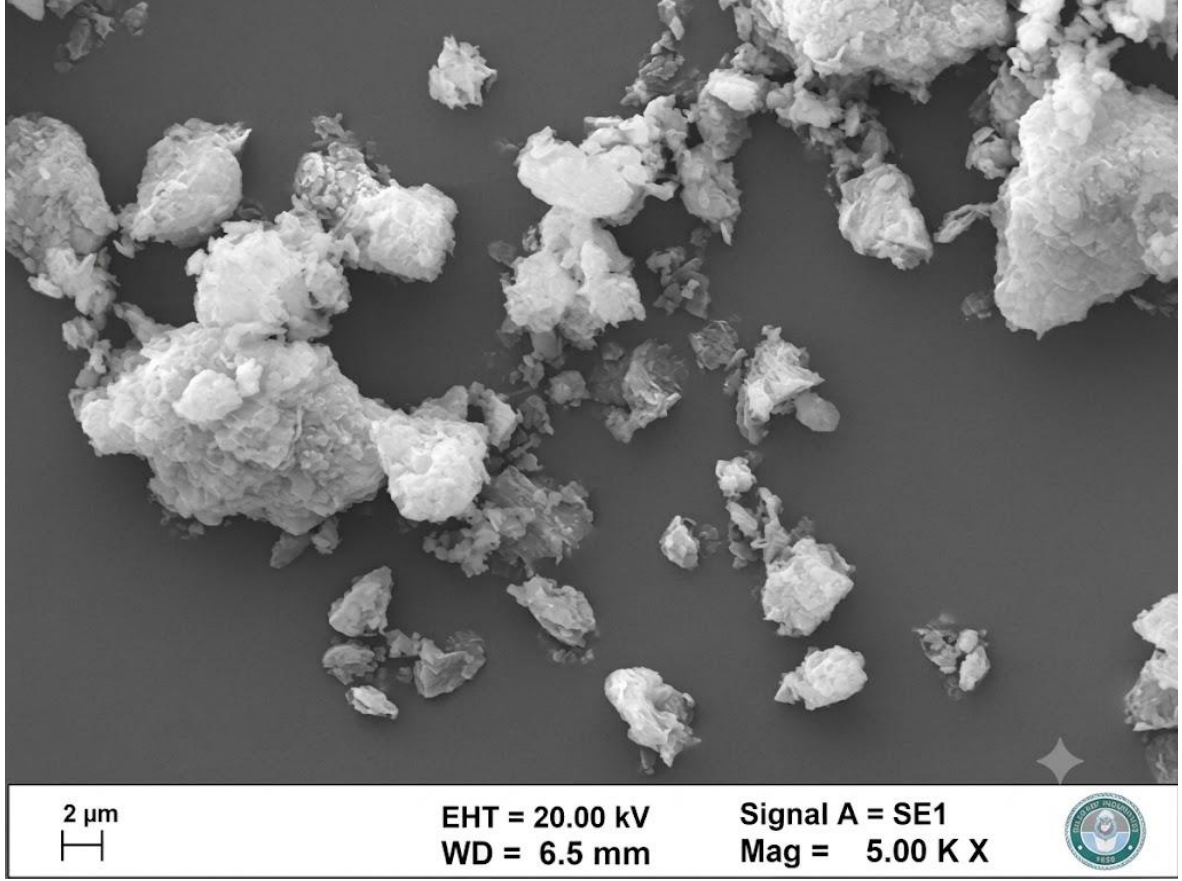
Uygulanan fiziksel boyut indirgeme ve kimyasal hidrotermal sentez stratejilerinin, elde edilen zeolit numunelerinin mikroyapısal morfolojileri, kristal geometrileri ve partikül boyutu dağılımları üzerindeki etkileri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri ile incelenmiştir. İşlem görmemiş başlangıç hammaddesi olan doğal ham zeolit numunesine ait SEM mikrografi Şekil 3.3'te sunulmuştur.

Şekil 3.3'te verilen mikroyapısal bulgular incelendiğinde, Bigadiç yöresi doğal klinoptilolit mineraline özgü, iyi kristallenmiş, keskin kenarlı levhamsı (tabular) ve plaka benzeri monoklinik kristal blokları net bir şekilde müşahade edilmektedir. Ham zeolit örneği, madencilik süreçlerindeki siklon filtre ünitelerinden doğrudan atık toz olarak toplandığı için, mikroyapıda 2μ ile 10μ arasında değişen geniş bir aralıkta heterojen boyut dağılımı sergileyen makro partiküller ve bu partiküllerin üst üste yığılmasıyla oluşmuş yoğun aglomerat kütleler tespit edilmiştir.



Şekil 3.3: Doğal ham zeolit numunesine ait SEM görüntüsü

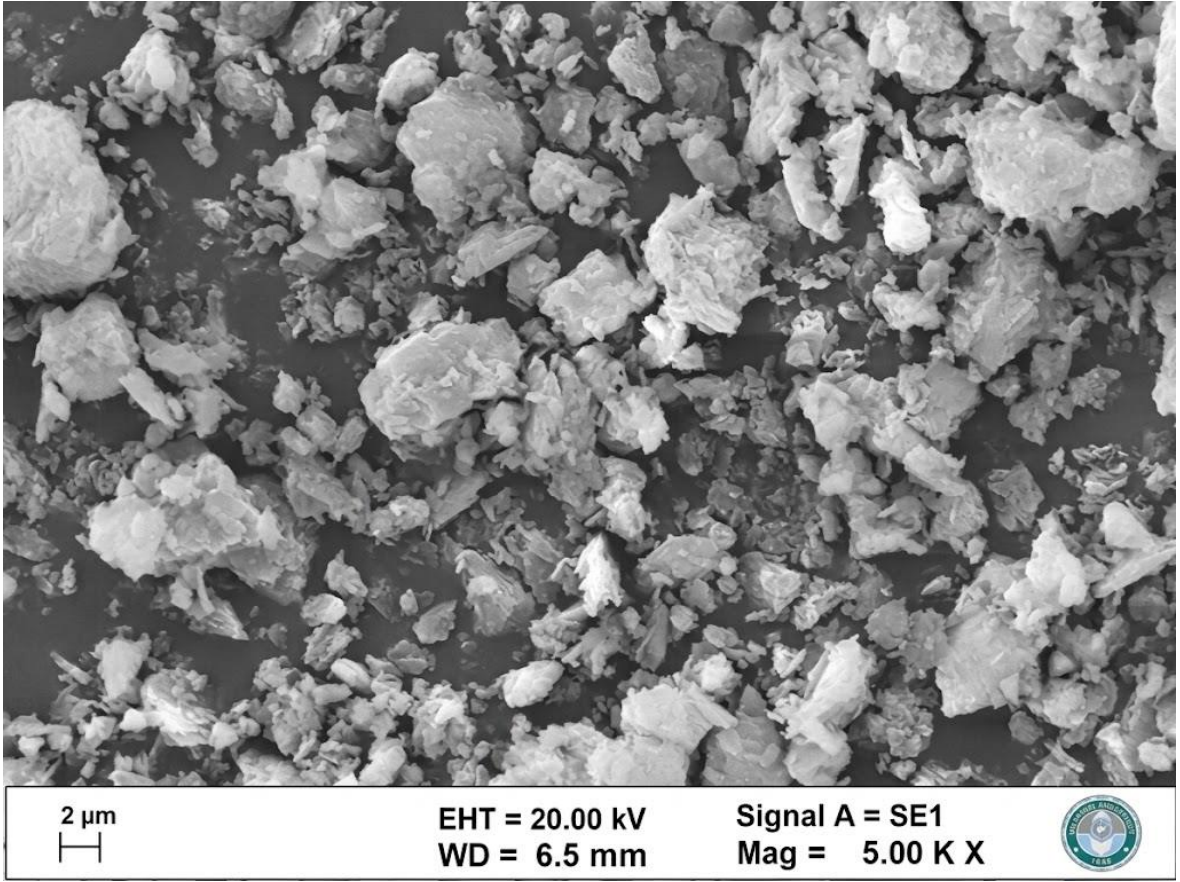
Doğal zeolit iskelet yapısına zarar vermeden ılıman hidrodinamik kuvvetlerle sub-mikron fraksiyonların ayrıştırılması amacıyla yürütülen saf su ortamındaki sedimentasyon işlemi sonrasında elde edilen numunenin SEM görüntüsü Şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.4: Saf su ortamında boyutu indirgenmiş nano/sub-mikron ölçekli zeolite ait SEM görüntüsü

Şekil 3.4'teki morfolojik bulgular, yerçekimsel çöktürme yöntemiyle iri kütlelerin taban fazına başarıyla aktarıldığını ve ara faza ait tanecik boyutunun sub-mikron seviyesine indirgenmiş olduğunu doğrulamaktadır. Minerale ait levhamsı kristal habitusu korunmuş olmakla birlikte, saf suyun yüksek dielektrik sabiti (ϵ 80) nedeniyle, artan spesifik yüzey enerjisini minimize etmek isteyen küçük partiküllerin birbirini çekerek ikincil aglomeralar (kümelenmeler) oluşturduğu görülmektedir.

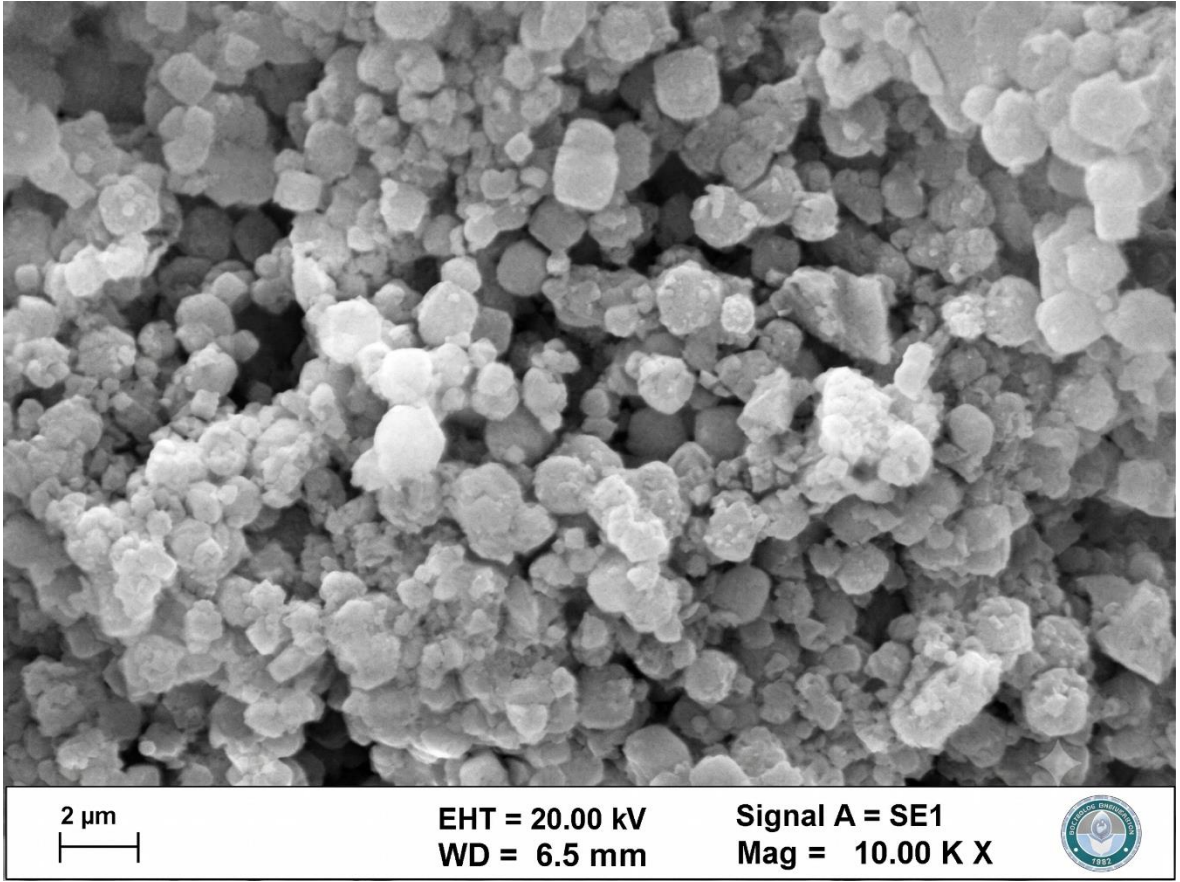
Aynı fiziksel fraksiyonlama prosedürünün mutlak etanol dispersiyon ortamında yürütülmesiyle elde edilen nano/sub-mikron ölçekli zeolit örneğinin SEM mikrografı Şekil 3.5'te sunulmuştur.



Şekil 3.5: Etanol ortamında boyutu indirgenmiş nano/sub-mikron ölçekli zeolite ait SEM görüntüsü

Şekil 3.5'teki görsel bulgular, saf su ortamına kıyasla etanol fazında daha homojen, monodispers ve aglomerasyondan büyük ölçüde arındırılmış bir dağılımın sağlandığını kantitatif olarak ortaya koymaktadır. Etanolün düşük dielektrik sabiti (ϵ 24), kolloidal süspansiyondaki elektrostatik ve sterik itme kuvvetlerini dengeleyerek partiküllerin bağımsız (dispers) kalmasını desteklemiştir. Elde edilen taneciklerin plaka kalınlıklarının nano ölçek sınırına (<100 nm) gerilediği, yanal boyutların ise 200-500 nm aralığında yoğunlaştığı sub-mikron bir boyut dağılım eğrisi tespit edilmiştir.

Aşağıdan-yukarıya kimyasal reaksiyon rotası takip edilerek silika ve alümina öncüllerinden sıfırdan inşa edilen sentetik nano zeolit numunesine ait yüksek çözünürlüklü SEM görüntüsü Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6: Kimyasal yöntemle üretilen sentetik nano ölçekli zeolite ait SEM görüntüsü

Şekil 3.6'dan net bir şekilde anlaşılacağı üzere, sentetik nano zeolit örneği, doğal klinoptilolit serisinden (Şekil 3.3, 3.4, 3.5) morfolojik olarak tamamen ayrışan, oldukça özgün bir kristal görüntüsüne sahiptir. Hidrotermal sentez esnasında uygulanan kontrollü nükleasyon ve düşük sıcaklıktaki kristalleşme parametreleri sayesinde, 100-200 nm aralığında dar bir boyuta sahip, kübofaustik geometride, üniform ve monodispers nanokristallerin eldesi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bu morfolojik bütünlük, kimyasal sentez rotasının, fiziksel aşındırma adımlarına kıyasla aglomerasyondan tamamen bağımsız ve kristal morfolojisi üzerinde tam kontrol sağlayan üstün yapısını doğrudan ispatlamaktadır.

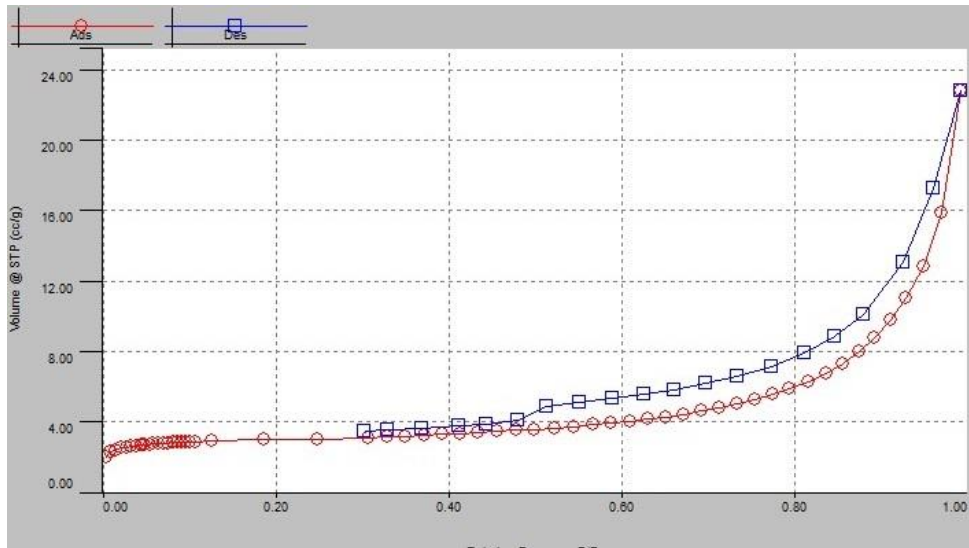
3.3.3 BET Yüzey Alanı Bulguları

Zeolit numunelerinin spesifik yüzey alanlarının, gözeneklilik durumlarının ve uygulanan boyut indirgeme/sentez aşamalarının partikül dış yüzeyi üzerindeki etkilerinin belirlenmesi

amacıyla, 77 K (sıvı azot) sıcaklığında Quantachrome NovaWin enstrümental cihazı ile N_2 gazı adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri gerçekleştirilmiştir.

Literatürde zeolitlerin kristal içi mikrogözenek hacimlerinin ölçülebilmesi için numunelerin analiz öncesinde 300 °C gibi yüksek sıcaklıklarda uzun süreli vakum altında gazsızlaştırma (outgassing/degassing) işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Ancak bu tez çalışmasında, nano ölçekli partiküllerin doğal hidratasyon seviyelerini ve kurutma sonrası partiküller arası (inter-particle) topaklanma (aglomerasyon) dinamiklerini tespit edebilmek amacıyla, gazsızlaştırma sıcaklığı 105 °C'de tutulmuş ve işlem süresi minimize edilmiştir. Bu sayede elde edilen BET verileri, kristal içi mikrogözenekliliği değil; doğrudan nanopartiküllerin dış yüzey alanını ve partiküller arası mezogözenek hacmini yansıtmaktadır.

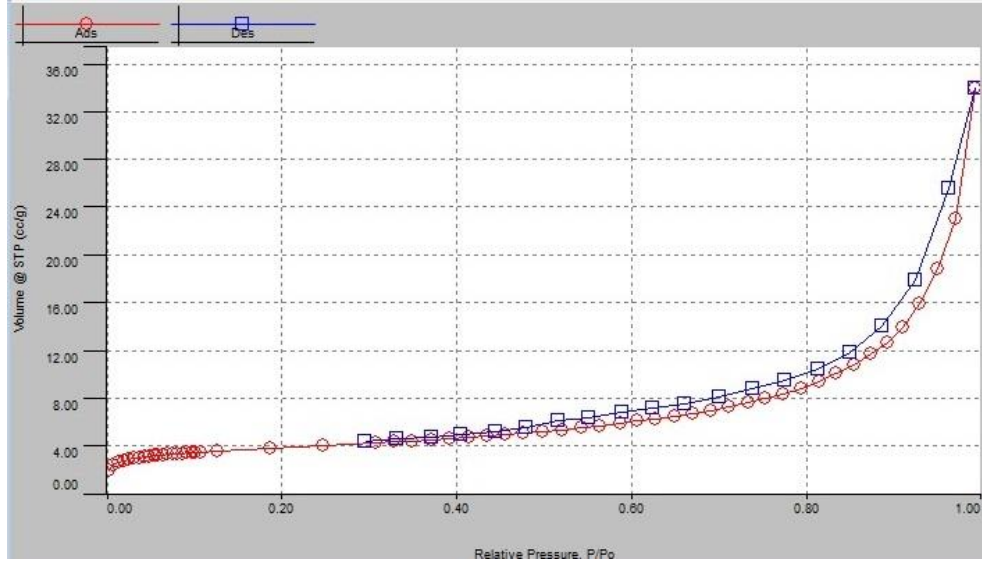
Ham zeolit numunesine ait N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 3.7'de sunulmuştur.



Şekil 3.7: Doğal ham zeolit numunesine ait N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

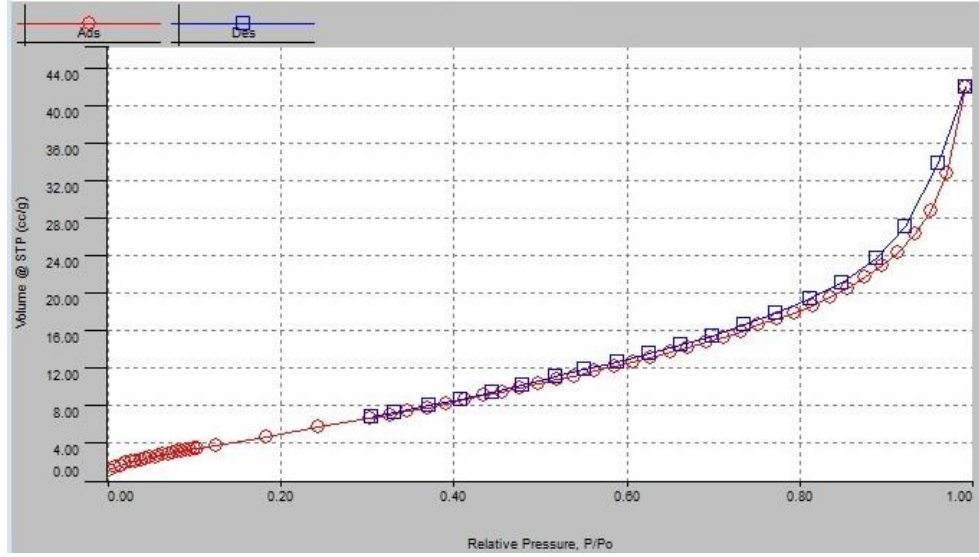
Şekil 3.7'deki izoterm grafiği incelendiğinde, IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV karakteristiğine sahip, yüksek bağıl basınçlarda belirgin bir H3 tipi histerezis döngüsü sergilediği görülmektedir. Bu histerezis tipi, plaka/levha benzeri partiküllerin yığılmasıyla oluşan yarık şeklindeki (slit-shaped) mezogözeneklerin varlığına işaret etmektedir. Cihaz raporundan elde edilen spesifik dış yüzey alanı 11,415 m²/g olarak ölçülmüştür. Bu değer, iri bloklar halinde bulunan ham siklon tozunun partikül yığınları arasındaki doğal boşluk hacmini temsil etmektedir.

Saf su ortamında kolloidal sedimentasyon ile boyutu indirgenen nano/sub-mikron zeolit numunesine ait izoterm Şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.8: Saf su ortamında boyutu indirgenmiş nano ölçekli zeolite ait N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

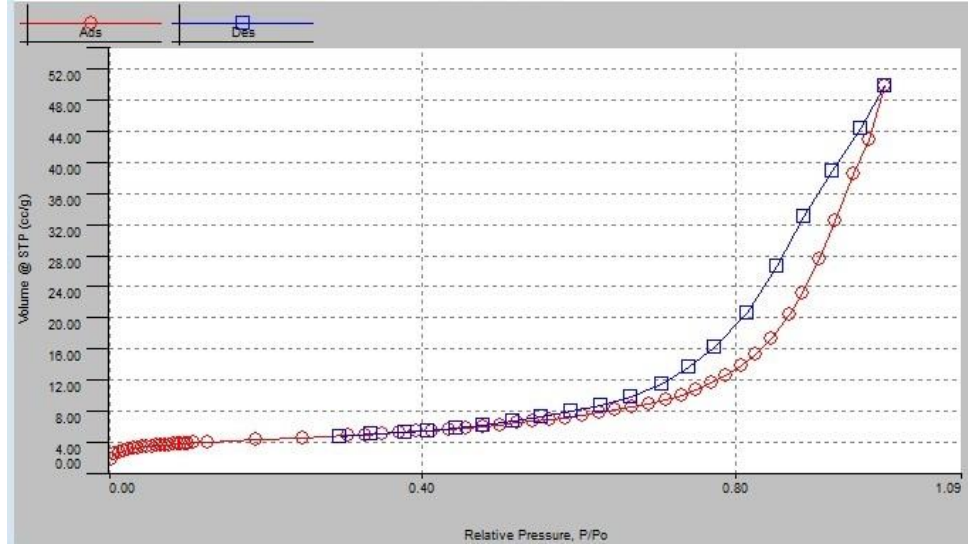
Şekil 3.8'de verilen kolloidal sedimentasyon ile boyutu indirgenen nano/sub-mikron zeolit numunesine ait analiz raporuna göre, spesifik dış yüzey alanında bir miktar artış yaşanarak $13,799 \text{ m}^2/\text{g}$ değerine ulaşılmıştır. Partikül boyutunun sub-mikron ölçeğe inmesiyle teorik olarak çok daha büyük bir yüzey alanı artışı beklenirken, elde edilen bu sınırlı artış kolloid kimyasındaki kapiler kuvvetlerle (capillary forces) açıklanmaktadır. Saf suyun buharlaşması esnasında oluşan yüksek yüzey gerilimi, artan yüzey enerjisine sahip nano zeolit levhalarını birbirine doğru çekerek kısmi aglomeratların (topaklanmaların) oluşmasına neden olmuş ve azot gazının girebileceği açık yüzey alanını sınırlamıştır.



Şekil 3.9: Etanol ortamında boyutu indirgenmiş nano ölçekli zeolite ait N_2 adsorpsiyon - desorpsiyon izotermi

Şekil 3.9'daki veriler, etanol ortamında boyutu indirgenen zeolit numunesine ait analiz sonuçları incelendiğinde ise spesifik dış yüzey alanının ham zeolite kıyasla iki katından fazla artarak $23,545 \text{ m}^2/\text{g}$ seviyesine ulaştığı görülmektedir. Bu dramatik artış, etanolün dispersiyon ve kurutma fazlarındaki üstün performansını kantitatif olarak kanıtlamaktadır. Etanolün dielektrik sabitinin ve yüzey geriliminin suya kıyasla düşük olması, sıvı fazda partikülleri homojen dağıttığı gibi (Bkz. SEM Bulguları, Şekil 3.5), kurutma fazında da nanopartiküllerin birbirine yapışmasını (sert aglomerasyonu) engellemiştir. Boyutu küçülen levhamsı kristaller bağımsızlıklarını koruyarak toplam spesifik yüzey alanını maksimize etmiştir.

Kimyasal yöntemle üretilen sentetik nano zeolit numunesinin izoterm grafiği ve BET yüzey alanı raporu Şekil 3.10'da sunulmuştur.



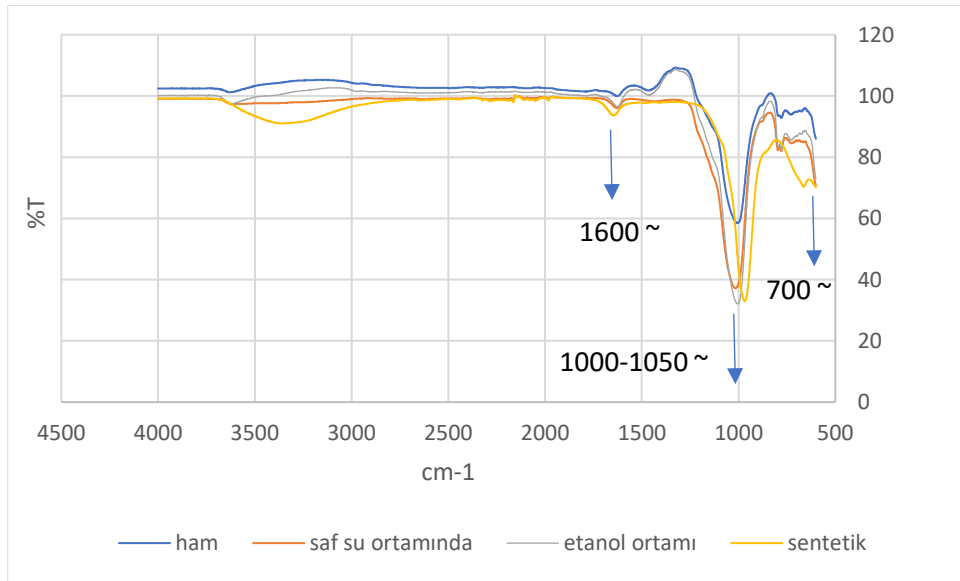
Şekil 3.10: Sentetik nano ölçekli zeolite ait N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Şekil 3.10'da sunulan sentetik nano zeolitin izoterm eğrisi, kimyasal yöntemle üretilen sentetik nano zeolitin spesifik yüzey alanı ise $15,524 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Sentezlenen $100\text{-}200 \text{ nm}$ boyutlarındaki izole nanokristallerin (Bkz. Şekil 3.6) doğası gereği yüzey alanının çok daha yüksek olması beklenirken; hidrotermal sentez sonrası uygulanan düşük sıcaklıktaki (40°C) kurutma işlemi ve analiz öncesindeki 105°C 'lik gazsızlaştırma (degassing) parametresi, zeolitin iç kanallarındaki sterik suları ve yapısal kompleksleri tahliye etmek için yetersiz kalmış olabilir. Dolayısıyla bu ölçüm, kristal içi kısmen mikrogözenekliliği (microporosity) ve çoğunlukla dış kabuktaki mezogözenek ve partiküller arası dış yüzey alanını yansıtmaktadır.

3.3.4 FTIR Spektrumları

Doğal ve sentetik kökenli zeolit numunelerinin kristal iskelet yapılarındaki temel fonksiyonel grupların (silanol, hidroksil vb.) tespiti ve uygulanan kalsinasyon işlemlerinin (105°C ile 700°C arası) yapısal sular ile alüminosilikat kafes üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amacıyla Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizleri gerçekleştirilmiştir. PerkinElmer Spectrum 100 cihazı ile KBr peletleme tekniği kullanılarak elde edilen spektrumlar, zeolit topolojisi için karakteristik olan $4000\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu (titreşim frekansı) aralığında kaydedilmiştir.

Zeolitlerin genel FTIR spektrumlarında, kristal kafesi oluşturan TO_4 (T= Si veya Al) dörtyüzlülerine ait iç (internal) ve dış (external) titreşim bantları gözlemlenmektedir (Flanigen et al., 1971). Uygulanan fiziksel ve kimyasal işlemlerin zeolitlerin genel fonksiyonel gruplarına etkisini toplu halde kıyaslayabilmek için, basit ön kurutma işlemine (105 °C) tabi tutulmuş dört numunenin üst üste bindirilmiş FTIR spektrumları Şekil 3.11'de sunulmuştur.



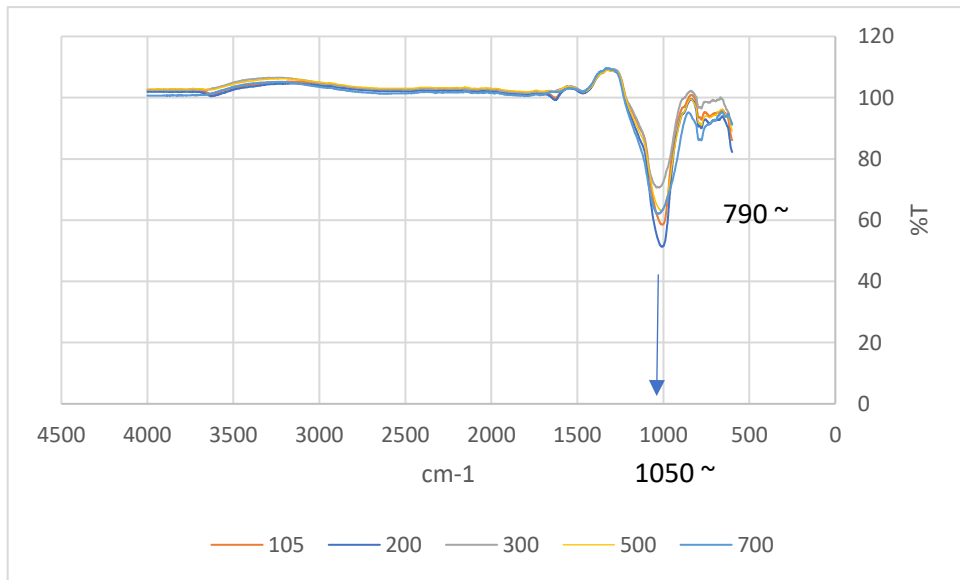
Şekil 3.11: 105 °C'de ön kurutma işlemi görmüş ham, boyutları indirgenmiş ve sentetik zeolit numunelerinin karşılaştırmalı FTIR spektrumları

Şekil 3.11'deki karşılaştırmalı spektrum incelendiğinde, tüm numunelerde zeolit iskeletine özgü karakteristik absorpsiyon bantları net bir şekilde görülmektedir. Yaklaşık 3400-3600 cm^{-1} aralığında gözlemlenen geniş ve şiddetli bant, zeolitin iç kanallarında adsorplanmış su moleküllerinin ve yapısal silanol (Si-OH) gruplarının O-H gerilme (stretching) titreşimlerini ifade etmektedir. 1630-1640 cm^{-1} civarındaki nispeten dar pik ise zeolitik su moleküllerinin H-O-H eğilme (bending) titreşimini temsil etmektedir (Mozgawa, 2001).

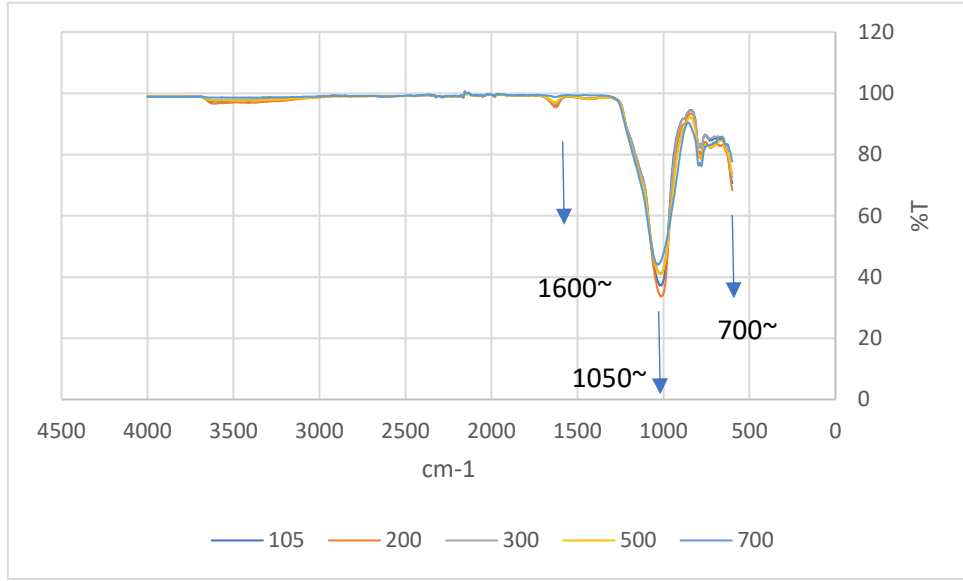
Dikkat çekici bir şekilde, kimyasal yöntemle üretilen sentetik nano zeolit (açık mavi çizgi), diğer doğal kökenli numunelere kıyasla daha derin (şiddetli) bir O-H gerilme ve eğilme bandı sergilemiştir. Bu durum, sentetik numunenin yüksek mikrogözenek hacmine ve son derece hidrofilik (suyu seven) bir yüzey karakterine sahip olduğunu spektroskopik olarak kanıtlamaktadır. Yaklaşık 1000-1050 cm^{-1} aralığında gözlenen ve spektrumun en şiddetli

piki olan asimetrik T-O-T (Si-O-Si veya Si-O-Al) gerilme bandı ile 790 cm^{-1} civarındaki simetrik T-O-T gerilme bandı, alüminosilikat omurgasının temel parmak izleridir (Flanigen et al., 1971).

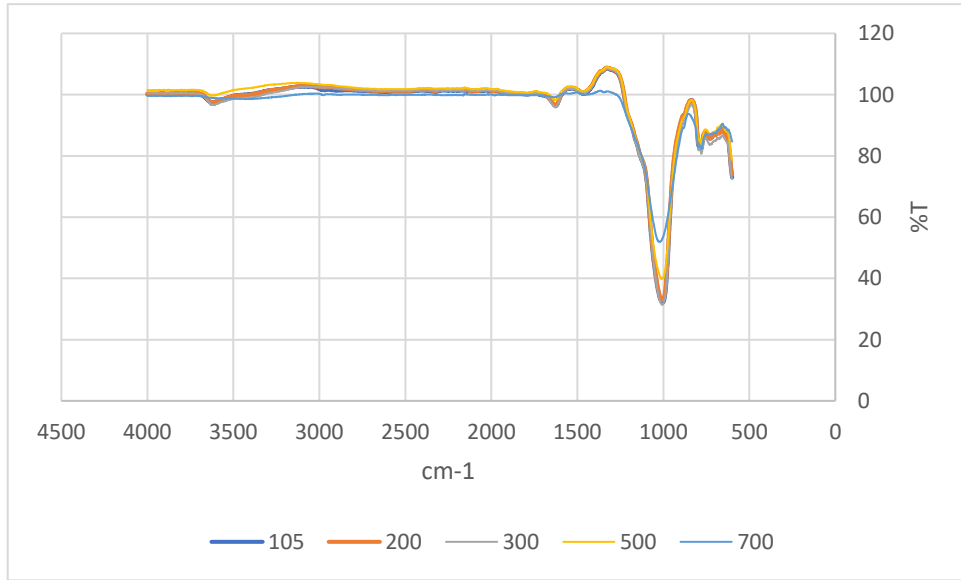
Sıcaklığın zeolit iskeleti üzerindeki bozundurucu/modifiye edici etkisini izlemek üzere, numuneler kül fırınında kademeli olarak artan sıcaklıklarda (105 , 200 , 300 , 500 ve $700\text{ }^{\circ}\text{C}$) kalsine edilmiş ve her bir aşamada FTIR ölçümleri tekrarlanmıştır. Ham zeolit, saf su ile boyutu indirgenmiş zeolit, etanol ile boyutu indirgenmiş zeolit ve sentetik nano zeolite ait sıcaklığa bağlı FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 3.12, 3.13, 3.14 ve 3.15'te verilmiştir.



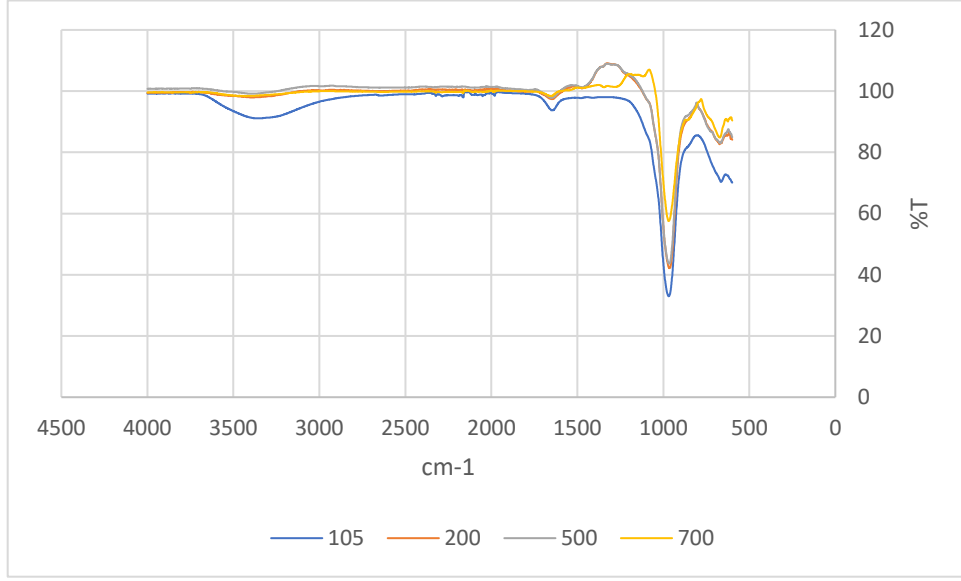
Şekil 3.12: Ham zeolitin farklı kalsinasyon sıcaklıklarına bağlı FTIR spektrumlarındaki değişim



Şekil 3.13: Saf su ortamında boyutu indirgenmiş nano zeolitin farklı kalsinasyon sıcaklıklarına bağlı FTIR spektrumlarındaki değişim



Şekil 3.14: Etanol ortamında boyutu indirgenmiş nano zeolitin farklı kalsinasyon sıcaklıklarına bağlı FTIR spektrumlarındaki değişim



Şekil 3.15: Sentetik nano zeolitin farklı kalsinasyon sıcaklıklarına bağlı FTIR spektrumlarındaki değişim.

Şekil 3.12, 3.13 ve 3.14'te yer alan doğal zeolit serilerine ait spektrumlar incelendiğinde, artan kalsinasyon sıcaklığıyla birlikte $3400\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ ve 1630 cm^{-1} 'deki su bantlarının şiddetinde dramatik bir düşüş yaşandığı görülmektedir. Özellikle $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ gibi yüksek sıcaklıklarda bu bantların neredeyse tamamen düzleşmesi, zeolitin iç kanallarında sterik engellerle tutunan güçlü hidratasyon sularının yapıdan başarıyla uzaklaştırıldığını (dehidratasyon) ve yapısal hidroksillerin yoğunlaşarak koptuğunu (dehidroksilasyon) kanıtlamaktadır.

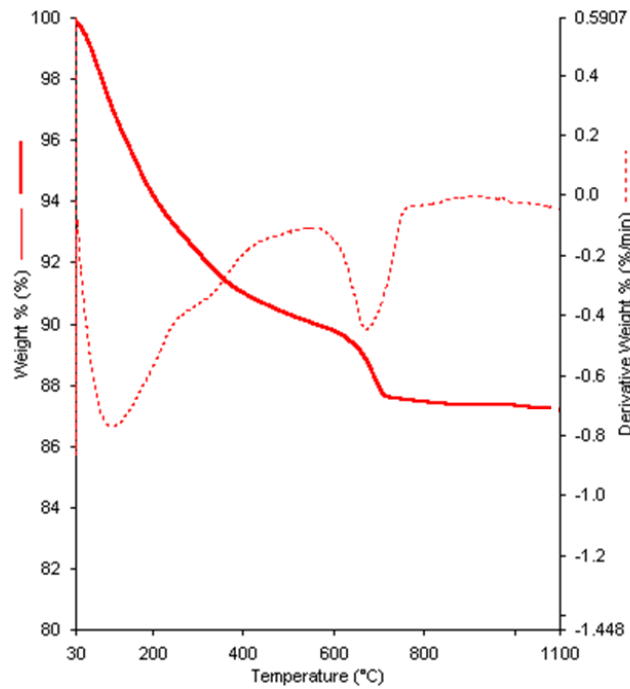
Şekil 3.15'teki sentetik nano zeolit spektrumu incelendiğinde ise, $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de büyük bir şiddete sahip olan su bantlarının $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye çıkılmasıyla aniden çöktüğü gözlemlenmiştir. Bu hızlı su tahliyesi, nano kristallerin açık ve engelsiz gözenek yapısı ile açıklanmaktadır. Tüm numuneler için en önemli spektroskopik bulgu ise; ana kafes iskeletini temsil eden $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ bandının $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'lik ekstrem ısı işleme rağmen şiddetini ve formunu korumasıdır. Bu durum, gerek fiziksel sedimentasyon yöntemleriyle boyutları küçültülen doğal klinoptilolitlerin gerekse kimyasal olarak sentezlenen nano zeolitlerin kristal kafeslerinde herhangi bir amorfik bozulma meydana gelmediğini ve termal stabiliteye sahip olduklarını göstermektedir.

3.3.5 Termal Davranışlar (TG/DTA)

Zeolitlerin endüstriyel katalizör, kurutucu veya yüksek sıcaklık adsorbantı olarak kullanılabilirliğini belirleyen en önemli parametrelerden biri termal kararlılıkları ve yapısal dehidratasyon/dehidroksilasyon profilleridir. Çalışma kapsamında elde edilen numunelerin ısıya karşı gösterdikleri kütle ve termodinamik reaksiyonlar, azot atmosferi altında Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Termogravimetri (DTG) teknikleriyle incelenmiştir.

3.3.5.1 Ham zeolit numunesinin termal davranışları

Fiziksel veya kimyasal herhangi bir işlem görmemiş olan Bigadiç yöresi doğal ham zeolit (klinoptilolit) numunesine ait 30-1100 °C sıcaklık aralığındaki TGA (sürekli çizgi) ve DTG (kesikli çizgi) eğrileri Şekil 3.16'da sunulmuştur.



Şekil 3.16: Ham zeolit numunesine ait TGA ve DTG termogramları.

Şekil 3.16'daki termal analiz grafiği incelendiğinde, numunenin kütle kaybı profilinin belirgin iki ana kademedan oluştuğu görülmektedir. Oda sıcaklığından (30 °C) başlayarak yaklaşık 400 °C'ye kadar devam eden birinci geniş kütle kaybı basamağı, TGA eğrisindeki toplam kütle kaybının yaklaşık %9-10'luk kısmını oluşturmaktadır. Bu süreç, DTG (kütle kaybı türevi) eğrisinde 120-130 °C'de merkezlenen oldukça geniş ve asimetrik bir aşağı yönlü pik

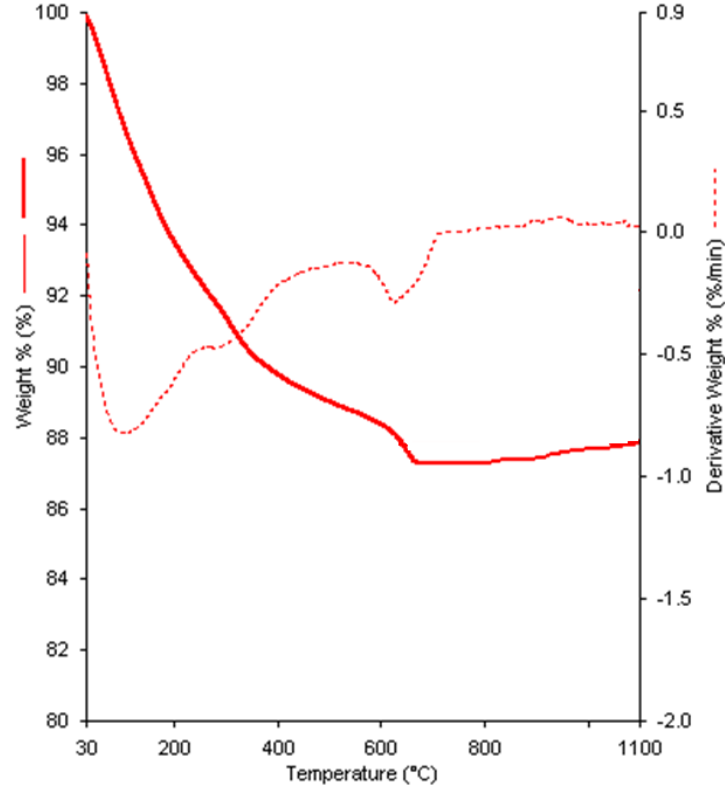
ile karakterize edilmektedir. Bu basamak, zeolitın dış yüzey alanında fiziksel olarak adsorplanmış olan serbest su moleküllerinin ve kristal kafes boşluklarında ekstra-çerçeve katyonlarına zayıf bağlarla koordine olmuş "zeolitik suyun (hidrasyon suyu)" desorpsiyonunu ifade etmektedir. Bu geniş sıcaklık aralığı, zeolit kanallarındaki su moleküllerinin farklı bağlanma enerjilerine (farklı sterik konumlara) sahip olduğunu termodinamik olarak doğrulamaktadır (Bozkurt vd., 2001).

Sıcaklığın 400 °C'nin üzerine çıkmasıyla birlikte dehidratasyon süreci yavaşlamış ve kütle eğrisi yatay bir seyre geçmiştir. Ancak 600 °C ile 750 °C arasında ikinci ve son derece keskin bir kütle kaybı basamağı ortaya çıkmıştır. Bu basamak, DTG eğrisinde ~670 °C'de gözlemlenen dar ve belirgin pik ile doğrulanmaktadır. Bu reaksiyon, kristal iskelet yapısında yer alan yapısal hidroksil gruplarının (silanol ve alüminol yüzey asit merkezlerinin) yüksek ısı enerjisi altında birbiriyle reaksiyona girerek yoğunlaşması (kondenzasyon) ve su molekülü formunda yapıdan ayrılması sürecini (dehidroksilasyon) temsil etmektedir. Bu keskin dehidroksilasyon piki aynı zamanda, 700 °C'den sonra zeolitın kristal iskeletinde kısmî bir amorfik faz dönüşümünün başladığının da göstergesidir.

Isıtma işleminin sonlandığı 1100 °C sıcaklığında kütle kaybı eğrisinin tamamen dengeye ulaştığı ve toplam kütle kaybının (TG limitinin) yaklaşık %12,8 olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen bu toplam termal kütle kaybı, önceki bölümlerde sunulan XRF analizlerindeki (Bkz. Tablo 3.4) %11,06'lık 1050 °C kızdırma kaybı (LoI) bulgusuyla iyi bir korelasyon göstermektedir. Bu veriler, Bigadiç klinoptilolitinin oldukça yüksek bir su tutma kapasitesine sahip olduğunu ve yapısal bütünlüğünü 600 °C'ye kadar koruyarak termal stabilite sergilediğini kantitatif olarak doğrulamaktadır.

3.3.5.2 Saf Su Ortamında Boyutu İndirgenmiş Nano Zeolitın Termal Davranışları

Doğal zeolit partiküllerinin kristal iskelet yapısına zarar verilmeden ılıman hidrodinamik kuvvetlerle (sedimentasyon) boyutlarının küçültülmesi işleminin malzemenin termal stabilitesi üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla, saf su ortamında fraksiyonlanan numuneye ait 30-1100 °C aralığındaki TGA ve DTG analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen termogramlar, Şekil 3.17'de verilmiştir.



Şekil 3.17: Saf su ortamında boyutu indirgenmiş nano zeolit numunesine ait TGA ve DTG termogramları

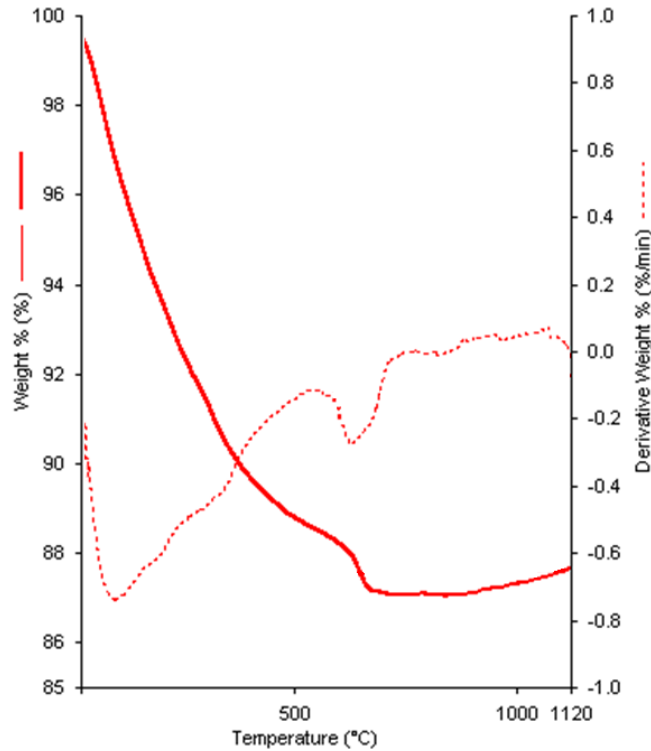
Şekil 3.17'deki TGA kütle kaybı eğrisi ve DTG birinci türev eğrisi incelendiğinde, nano/sub-mikron ölçekli numunenin termal bozunma profilinin, makro boyutlu ham zeolit numunesi (Bkz. Şekil 3.16) ile yapısal olarak büyük bir benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir. 30 °C ile 400 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen birinci dehidratasyon basamağı, dış yüzeyde ve geniş gözeneklerde adsorplanmış serbest suların ile zeolitik suların uzaklaşmasını temsil etmektedir. DTG eğrisinde bu basamağa karşılık gelen pik, partikül boyutunun küçülmesine (artan spesifik dış yüzey alanına) bağlı olarak su moleküllerinin dışarıya difüzyonunun kolaylaşması neticesinde nispeten daha geniş bir bant aralığına yayılmıştır.

Termal analiz sürecinde sıcaklığın 600 °C'nin üzerine çıkmasıyla birlikte, kristal omurgadaki yapısal hidroksillerin yoğunlaşarak koptuğunu (dehidroksilasyon) işaret eden ikinci kütle kaybı basamağı gözlemlenmiştir. DTG eğrisinde yaklaşık 630-650 °C bandında beliren keskin pik, bu reaksiyonu termodinamik olarak doğrulamaktadır. Isıtma rejiminin sonlandığı 1100 °C sıcaklığında sistemin tamamen dengeye ulaştığı ve toplam kütle kaybının yaklaşık %12,5 seviyesinde gerçekleştiği belirlenmiştir.

Saf su ortamında boyutu indirgenen numunenin gösterdiği bu %12,5'lik toplam kütle kaybı ve genel profil; uygulanan fiziksel koloidal sedimentasyon işleminin, klinoptilolit yapısının termal stabilitesini ve su tutma kapasitesini bozmadığını göstermektedir.

3.3.5.3 Etanol Ortamında Boyutu İndirgenmiş Nano Zeolitın Termal Davranışları

Farklı bir dispersiyon fazı olarak kullanılan mutlak etanol ortamında koloidal sedimentasyon ile elde edilen nano/sub-mikron zeolit numunesinin ısıya karşı gösterdiği yapısal tepkiler ve dehidratasyon dinamikleri, 30-1100 °C aralığında gerçekleştirilen TGA ve DTG analizleri ile incelenmiştir. Numuneye ait kütle kaybı ve türev termogramları Şekil 3.18'de sunulmuştur.



Şekil 3.18: Etanol ortamında boyutu indirgenmiş nano zeolit numunesine ait TGA ve DTG termogramları

Şekil 3.18'de sunulan termal analiz verileri incelendiğinde, etanol ortamında fraksiyonlanan numunenin genel bozunma profilinin, ham zeolit (Şekil 3.16) ve saf su ile modifiye edilen zeolit (Şekil 3.17) numuneleriyle büyük bir yapısal paralellik sergilediği görülmektedir. TGA eğrisinde oda sıcaklığından başlayarak ~400 °C'ye kadar devam eden birinci basamak, zeolitın dış yüzeyinde adsorplanmış olan serbest suların, gözenek içi zeolitik suların ve

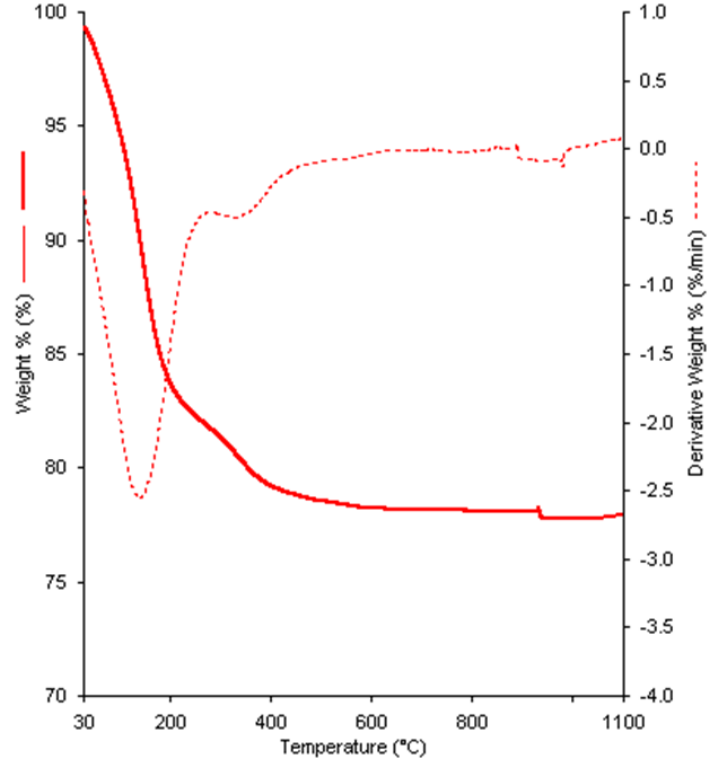
kurutma işleminden arta kalan eser miktardaki etanol moleküllerinin (solvent kalıntılarının) uzaklaşmasını temsil etmektedir. Etanolün kaynama noktasının ve buharlaşma entalpisinin suya kıyasla oldukça düşük olması, DTG eğrisinde 100-150 °C aralığında gözlemlenen ilk endotermik kütle kaybı pikinin hızla ivmelenmesine katkı sağlamıştır.

Sıcaklığın 600 °C'yi aşmasıyla birlikte, kristal iskeletteki yapısal hidroksil gruplarının ayrışmasını (dehidroksilasyon) işaret eden ikinci ve karakteristik kütle kaybı basamağı başlamıştır. DTG eğrisinde ~630-650 °C civarında gözlenen belirgin pik, alüminosilikat omurgasındaki kondenzasyon reaksiyonlarını termodinamik olarak teyit etmektedir. Isıtma rejiminin tamamlandığı 1100 °C noktasında kütle kaybı eğrisinin tamamen yatay bir dengeye ulaştığı ve toplam kütle kaybının (TG limitinin) tam olarak %13,0 olduğu tespit edilmiştir.

3.3.5.4 Sentetik Nano Zeolitin Termal Davranışları

Aşağıdan-yukarıya kimyasal reaksiyon adımlarıyla (hidrotermal sentez) sıfırdan inşa edilen sentetik nano zeolit numunesinin su tutma kapasitesini, termal kararlılığını ve doğal zeolit serilerinden ayrılan yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla 30-1100 °C sıcaklık aralığında TGA ve DTG analizleri gerçekleştirilmiştir. Sentetik numuneye ait kütle kaybı ve türev termogramları Şekil 3.19'da sunulmuştur.

Şekil 3.19'da yer alan termal analiz eğrileri incelendiğinde, sentetik nano zeolitin bozunma profilinin doğal klinoptilolit serilerinden oldukça farklı ve tek bir ana basamağın baskın olduğu bir yapı sergilediği görülmektedir. TGA eğrisinde oda sıcaklığından başlayarak 300 °C'ye kadar devam eden ve son derece dik (ani) bir eğim gösteren kütle kaybı basamağı mevcuttur. Bu reaksiyon, DTG eğrisinde yaklaşık 130-150 °C bandında merkezlenen ve kütle kaybı hızının -2,5 %/dk seviyelerine ulaştığı endotermik pik ile doğrulanmaktadır.



Şekil 3.19: Sentetik nano zeolit numunesine ait TGA ve DTG termogramları

Bu hızlı kütle kaybı, sentetik nano zeolitin kristal iskeletinin hidrofilik (suyu seven) bir karakterde olduğunu ve yapısında büyük miktarda zeolitik su (hidrasyon suyu) barındırdığını kanıtlamaktadır. Bu bulgu, Bölüm 3.3.4'te sunulan FTIR spektrumlarındaki $3400-3600\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki çok şiddetli O-H gerilme bantlarıyla da spektroskopik olarak örtüşmektedir. Doğal zeolit numunelerinde $600-700\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında gözlemlenen keskin yapısal dehidroksilasyon piki, sentetik numunede belirgin bir şekilde izlenmemiştir; bunun yerine kütle kaybı $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den itibaren asimptotik olarak yavaşlamış ve yüksek sıcaklıklarda daha yumuşak bir profil çizmiştir. Isıtma işleminin tamamlandığı $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ noktasında TGA eğrisinin dengeye ulaştığı ve sentetik nano zeolitin toplam kütle kaybının yaklaşık %22,0 olduğu tespit edilmiştir. Doğal klinoptilolit serilerindeki %13'lük kütle kaybıyla kıyaslandığında ortaya çıkan bu fark; hidrotermal sentez ile üretilen kristal fazın çok daha geniş bir mikrogözenek hacmine sahip olduğunu, yapısal boşlukların su molekülleriyle dolduğunu göstermektedir.

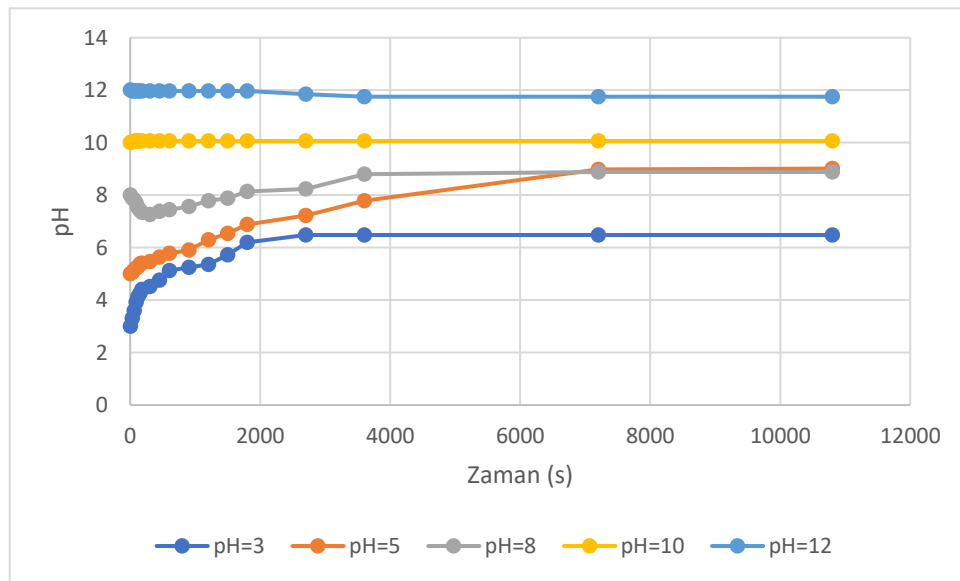
3.4 pH Aktivitesi ve Yüzey Davranışı Bulguları

Zeolitlerin sulu çözeltilerdeki yüzey kimyası; iskelet yapısını sonlandıran silanol (Si-OH) ve alüminol (Al-OH) gruplarının amfoterik özelliklerine, gözeneklerdeki değiştirilebilir katyonların cinsine ve ortamın başlangıç asitlik/bazlık derecesine doğrudan bağlıdır. Tez çalışması kapsamında modifiye edilen ve sentezlenen zeolit numunelerinin asit-baz tamponlama kapasiteleri ile elektrokinetik özellikleri, "pH-sürüklenme" metodu kullanılarak kinetik olarak incelenmiş ve her bir numunenin Sıfır Yük Noktası (PZC) deneysel olarak tayin edilmiştir.

3.4.1 Farklı Başlangıç pH'larında Asit-Baz Tamponlama Kapasitesi

3.4.1.1 Ham zeolitın Asit-baz Tamponlama Kapasitesi ve PZC Tayini

Doğal klinoptilolit (ham zeolit) numunesinin asidik (pH=3 ve 5), hafif bazik (pH=8 ve 10) ve kuvvetli bazik (pH=12) başlangıç çözeltilerinde zamanla sergilediği pH değişim kinetiklerine ait grafikler Şekil 3.20 gösterilmiştir.

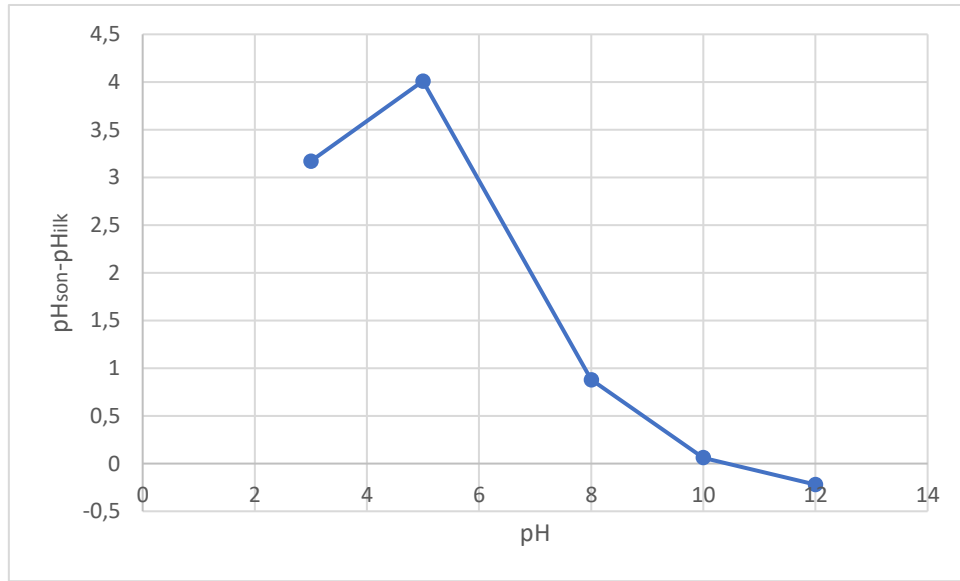


Şekil 3.20: Ham zeolitın başlangıç pH=3, 5, 8, 10 ve 12 ortamlarındaki kinetik pH değişimleri

Asidik ortamda elde edilen kinetik veriler incelendiğinde, ham zeolit numunesinin çözeltiliye eklendiği ilk saniyelerden itibaren ortam pH'ını hızlı ve belirgin bir şekilde yükselttiği tespit edilmiştir. Başlangıç pH'ı 3 olan çözelti denge anında ~6,5 seviyesine, başlangıç pH'ı 5 olan

çözelti ise $\sim 9,0$ seviyesine kadar tamponlanmıştır. Bu asit tüketimi, zeolit yüzeyindeki silanol/alüminol gruplarının çözeltideki aşırı H^+ iyonlarını hızla adsorplayarak protonlanması ($\equiv Si - OH + H^+ \rightarrow \equiv Si - OH_2^+$) ve yapıdaki bazik karakterli ekstra-p ve 10,06 gibi çok yakın bir değerde tamamen yatay bir denge (plato) sergilediği görülmüştür. Bu durum, zeolit yüzeyinin bu spesifik pH değerinde net bir yük alışverişine girmediğini ve çözeltiyle termodinamik bir denge kurduğunu göstermektedir. Kuvvetli bazik ortamda (pH=12) ise zeolit yüzeyi ortamdaki aşırı OH^- iyonlarına yanıt olarak deprotonasyon sürecine ($\equiv Si - OH + OH^- \rightarrow \equiv Si - O^- + H_2O$) girmiş ve çözeltinin pH değerini kademeli olarak 11,75 seviyesine düşürmüştür.

Zamana bağlı bu 5 farklı sürüklenme (drift) eğrisinden elde edilen neticeyi matematiksel bir modele dönüştürmek ve malzemenin yüzey yükü karakterini belirlemek için, başlangıç pH değerlerine (pH_{ilk}) karşılık denge anındaki pH farkları ($\Delta pH = pH_{son} - pH_{ilk}$) grafiği çizilmiş ve ham zeolit Sıfır Yük Noktası (PZC) hesaplanmıştır (Şekil 3.21).



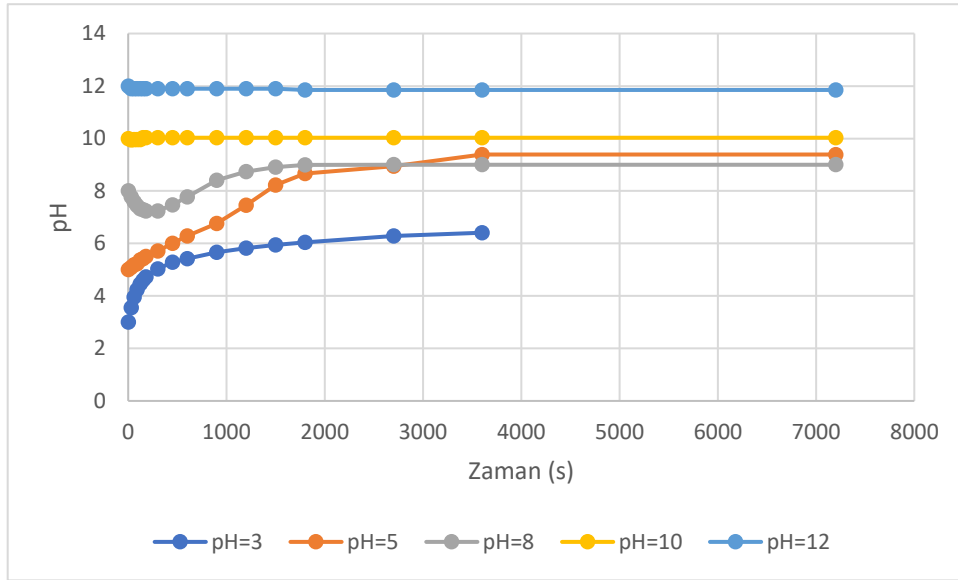
Şekil 3.21: Ham zeolit numunesine ait Sıfır Yük Noktası (PZC) belirleme grafiği.

Şekil 3.21'den ampirik eğrinin X eksenini kestiği, yani net H^+/OH^- adsorpsiyonunun sıfır olduğu ($\Delta pH = 0$) kritik nokta, $pH \approx 10,2$ olarak belirlenmiştir. Bu yüksek PZC değeri (10,2), Bigadiç ham klinoptilolitin yüzeyinde bazik karakterin baskın olduğunu kanıtlamaktadır. Bu sonuca göre, ortam pH'ı 10,2'nin altında olduğunda zeolit yüzeyi pozitif elektrik yüküyle yüklenmekte (anyon adsorpsiyonuna yatkın); ortam pH'ı 10,2'nin üzerine

çıkıldığında ise yüzey negatif elektrik yükü kazanarak katyon adsorpsiyonuna elverişli hale gelmektedir (Kosmulski, 2011).

3.4.1.2 Saf Su Ortamında Boyutu İndirgenmiş Nano Zeolitin Asit-baz Tamponlama Kapasitesi ve PZC tayini

Doğal klinoptilolit partiküllerinin saf su ortamında kolloidal sedimentasyon ile sub-mikron ve nano boyutlara indirgenmesi işleminin, malzemenin yüzey şarjı ve asit-baz tamponlama kapasitesi üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla kinetik pH testleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen nano zeolit numunesinin başlangıç asidik (pH=3 ve pH=5), nötre yakın (pH=8) ve bazik (pH=10 ve pH=12) çözeltilerde zamana bağlı olarak sergilediği pH sürüklenme değişimlerinin birleştirilmiş grafiği Şekil 3.22'de verilmiştir.

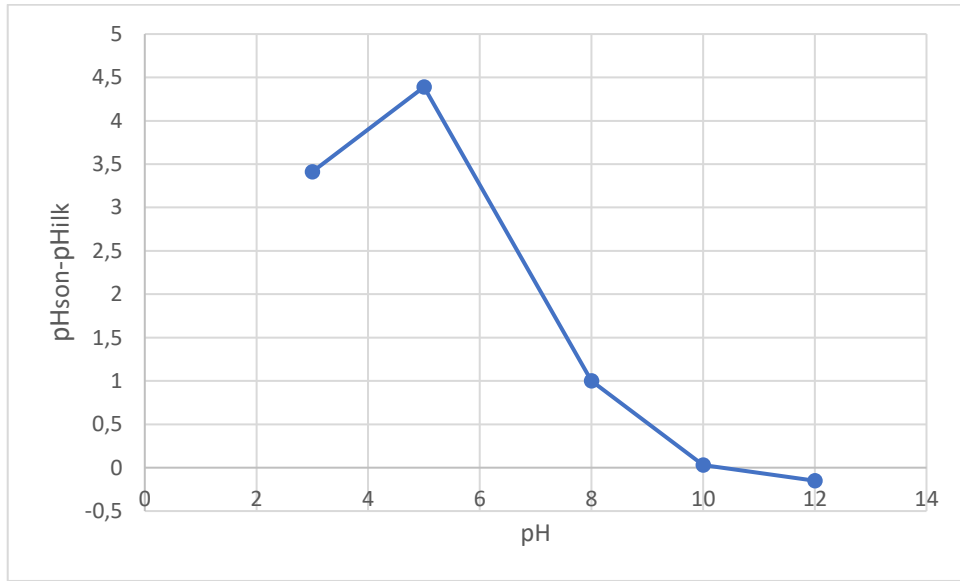


Şekil 3.22: Saf su ortamında boyutu indirgenmiş nano zeolitin başlangıç pH=3, 5, 8, 10 ve 12 ortamlarındaki kinetik pH değişimleri

Şekil 3.22'deki tamponlama kinetikleri incelendiğinde, saf su ortamında boyutu indirgenmiş numunenin asidik çözeltilere karşı (başlangıç pH=3 ve pH=5) ham zeolit numunesine benzer şekilde yüksek bir proton afinitesi (ilgi) sergilediği ve çözelti pH'ını hızla yukarıya taşıdığı gözlemlenmiştir. Başlangıç pH'ı 3 olan çözeltinin dengede ~6,3 seviyesine, 5 olan çözeltinin ise ~8,6 seviyesine ulaştığı tespit edilmiştir. Ancak, partikül boyutunun küçülmesiyle birlikte aktif silanol ($\equiv Si - OH$) ve alüminol ($\equiv Al - OH$) merkezlerinin çözelti ile temas yüzeyini artırmış; bu durum reaksiyon kinetiğinin (dengeye ulaşma süresinin) makro boyutlu ham

zeolite kıyasla daha hızlı gerçekleşmesini sağlamıştır. Kuvvetli bazik ortamda (pH=12) ise, yüzey deprotonasyon reaksiyonları neticesinde sistem dengelenerek pH değeri ~11,5 seviyelerine çekilmiştir. Başlangıç pH'ı 10 olan çözeltide önemli bir değişim yaşanmamış ve yatay bir termodinamik denge (plato) elde edilmiştir.

Farklı başlangıç pH değerlerinde elde edilen nihai denge sapmalarının (ΔpH) kullanılmasıyla hesaplanan Sıfır Yük Noktası (PZC) grafiği Şekil 3.23'te gösterilmiştir.



Şekil 3.23: Saf su ortamında boyutu indirgenmiş nano zeolit numunesine ait Sıfır Yük Noktası (PZC) belirlemesine ait grafiği

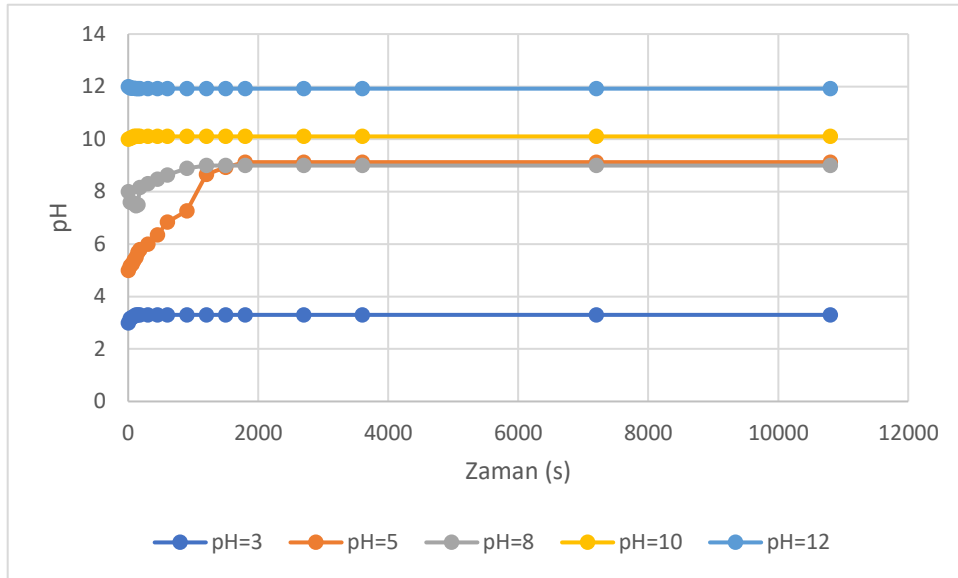
Şekil 3.23'te gösterilen ampirik yüzey yükü eğrisinin X eksenini ($\Delta pH = 0$) kestiği Sıfır Yük Noktası değeri, $PZC \approx 9,8$ olarak tespit edilmiştir. İşlem görmemiş ham zeolitin PZC değeri 10,2 iken (Bkz. Şekil 3.21), saf su işlemi sonrası elde edilen nano fraksiyonun PZC değerinin 9,8'e gerilemesi elektrokinetik açıdan oldukça anlamlı bir bulgudur.

Bu kısmi düşüş, yüksek dielektrik sabitine sahip saf su ortamında gerçekleştirilen uzun süreli manyetik karıştırma ve sedimentasyon prosesinin, zeolitin yüzeyine tutunmuş olan çözünür bazik safsızlıkları (alkali reaktifleri) ve zayıf bağlı bazı ekstra-çerçeve katyonlarını "yıkama (leaching)" etkisiyle yapıdan kısmen uzaklaştırdığını göstermektedir. Bununla birlikte, 9,8 değeri malzemenin halen güçlü bir bazik karaktere sahip olduğunu ve özellikle ağır metal

(katyon) adsorpsiyonu gibi çevresel uygulamalar için uygun yüzey aktif özellik sergilediğini göstermektedir.

3.4.1.3 Etanol Ortamında Boyutu İndirgenmiş Nano Zeolitin Asit-baz Tamponlama Kapasitesi ve PZC Tayini

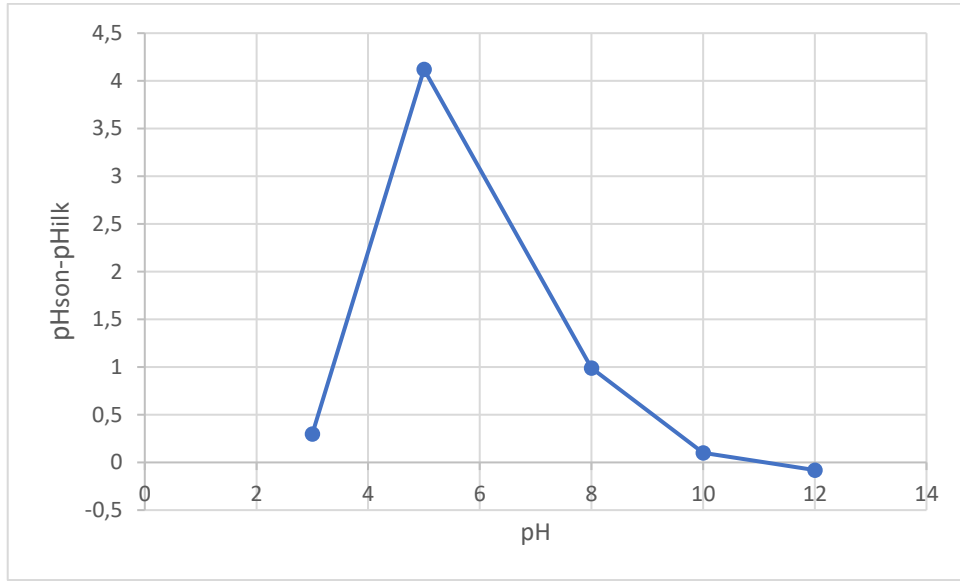
Düşük dielektrik sabitine sahip organik bir çözücü olan mutlak etanol ortamında fiziksel boyut indirgeme (sedimentasyon) işlemine tabi tutulan nano zeolit numunesinin, sulu çözeltilerdeki elektrokinetik davranışlarını ve asit-baz tamponlama yeteneklerini belirlemek üzere kinetik pH-sürüklenme (drift) analizleri gerçekleştirilmiştir. Numunenin başlangıç pH=3, 5, 8, 10 ve 12 koşullarında zamana bağlı olarak sergilediği pH değişim profilleri tek bir grafik üzerinde birleştirilerek Şekil 3.24'te gösterilmiştir.



Şekil 3.24: Etanol ortamında boyutu indirgenmiş nano zeolitin başlangıç pH=3, 5, 8, 10 ve 12 ortamlarındaki kinetik pH değişimleri

Şekil 3.24'te yer alan tamponlama kinetikleri incelendiğinde, etanol ortamında fraksiyonlanan numunenin asidik karakterli çözeltilerdeki hidronyum iyonlarını (H_3O^+) hızla tüketerek ortam pH'ını alkali yöne doğru sürüklenme eğilimini koruduğu tespit edilmiştir. Çözelti ile zeolit yüzeyinin temasa geçtiği ilk dakikalarda hızlanan yüzey protonlanma mekanizması neticesinde, başlangıç pH'ı 3 olan çözelti ~6,2 seviyesinde; başlangıç pH'ı 5 olan çözelti ise ~8,0 seviyesinde termodinamik dengeye ulaşmıştır. Başlangıç pH'ı 8 olan hafif bazik ortamda, zeolit yüzeyi bazik karakterini baskın kılarak

çözeltinin nihai değerini ~8,4'e yükseltmiştir. Başlangıç pH'ı 10 olan çözeltide önemli bir asit/baz alışverişi (sürüklenme) yaşanmadığı ve yatay bir plato oluştuğu; kuvvetli bazik ortamda (pH=12) ise yüzeydeki silanol/alüminol asit merkezlerinin deprotonasyona uğrayarak ortamdaki hidroksil (OH^-) iyonlarını nötralize ettiği ve pH'ı ~11,5 seviyelerine çektiği gözlemlenmiştir. Örneğin farklı pH ortamlarındaki dengeye ulaşma süreleri ve ΔpH sapma miktarları kullanılarak elde edilen ampirik Sıfır Yük Noktası (PZC) eğrisi Şekil 3.25'te verilmiştir.



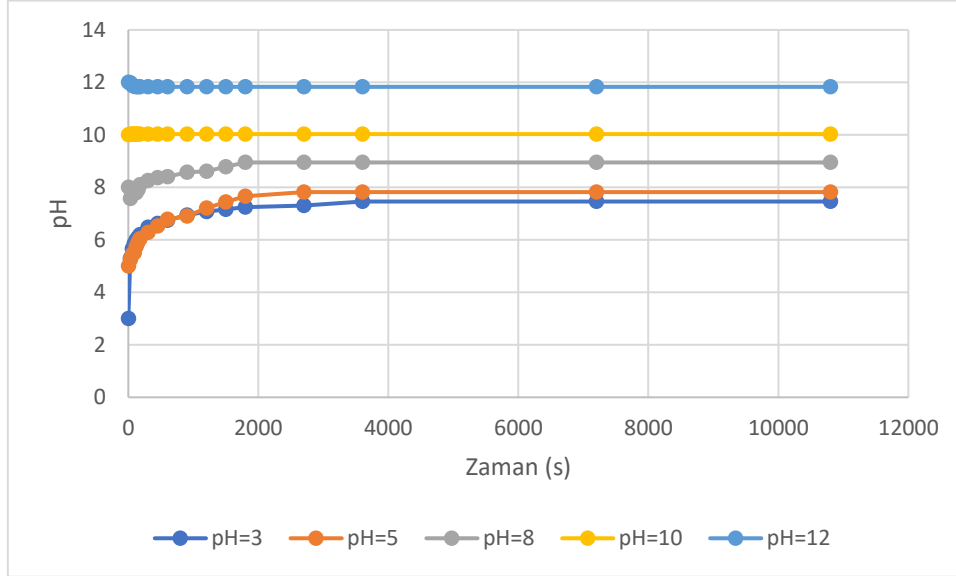
Şekil 3.25: Etanol ortamında boyutu indirgenmiş nano zeolit numunesine ait Sıfır Yük Noktası (PZC) belirleme grafiği

Şekil 3.25'te sunulan yüzey şarj eğrisi üzerinden yapılan değerlendirmede, grafiğin yatay eksenini kestiği ($\Delta pH = 0$) net yük sıfır noktası PZC $\approx 9,7$ olarak belirlenmiştir. İşlem görmemiş doğal ham zeolitte 10,2 olarak ölçülen bu parametrenin, etanolle muamele sonrası 9,7 değerine gerilemiştir.

3.4.1.4 Sentetik Nano Zeolit Asit-baz Tamponlama Kapasitesi ve PZC Tayini

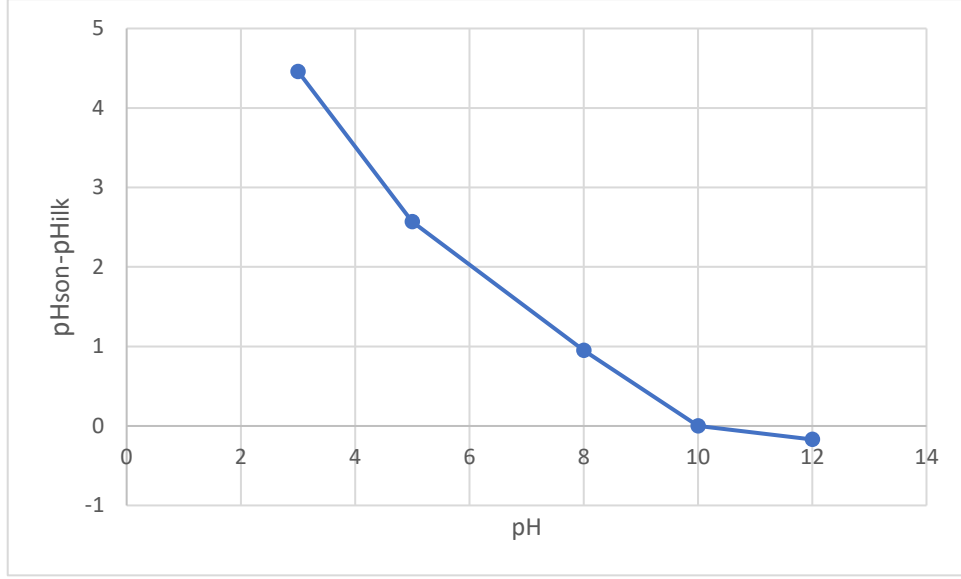
Fiziksel boyut indirgeme uygulanan doğal zeolit numunelerine kıyasla, kimyasal hidrotermal sentez (bottom-up) rotasıyla üretilen sentetik nano zeolit yüzey asitlik/bazlık dengesini ve elektrokinetik profilini belirlemek amacıyla eş zamanlı pH-sürüklenme (drift) analizleri gerçekleştirilmiştir. Sentetik numunenin pH=3, 5, 8, 10 ve 12 başlangıç

koşullarında zamana bağlı olarak sergilediği tamponlama kinetiklerine ait birleştirilmiş veriler Şekil 3.26'da gösterilmiştir.



Şekil 3.26: Sentetik nano zeolitin başlangıç pH=3, 5, 8, 10 ve 12 ortamlarındaki kinetik pH değişimleri

Şekil 3.26'da yer alan tamponlama eğrileri incelendiğinde, sentetik nano zeolitin doğal zeolit serilerinden (Bkz. Şekil 3.20, 3.22 ve 3.24) farklı bir asit-baz reaksiyon kinetiği sergilediği görülmektedir. Asidik ortamlarda (başlangıç pH=3 ve pH=5), yüzeydeki aktif silanol ve alüminol gruplarının yüksek proton afinitesi nedeniyle ortamdaki H^+ iyonları hızla adsorplanmış ve çözelti pH'ı sırasıyla ~6,0 ve ~8,3 seviyelerine kadar tamponlanmıştır. Ancak doğal zeolitlerin aksine, başlangıç pH'ı 8 olan çözeltide hafif bir düşüş eğilimi gözlemlenirken, başlangıç pH'ı 10 olan ortamda pH değeri sabit kalmamış ve hidrokسيل (OH^-) tüketimi/proton salınımı (deprotonasyon) mekanizmasının daha erken devreye girmesiyle birlikte pH değeri aşağı yönlü bir sürüklenme yaşamıştır. Kuvvetli bazik ortamda (pH=12) ise yüzeyin şiddetli deprotonasyona uğramasıyla çözelti pH'ı ~11,4 seviyesine kadar gerilemiştir. Bu elektrokinetik tepkimelerin denge anındaki sapma miktarları (ΔpH) kullanılarak elde edilen ampirik Sıfır Yük Noktası (PZC) eğrisi Şekil 3.27'de verilmiştir.



Şekil 3.27: Sentetik nano zeolit numunesine ait Sıfır Yük Noktası (PZC) belirleme grafiği.

Şekil 3.27'de gösterilen PZC eğrisinin nötral eksenini ($\Delta pH = 0$) kestiği nokta analiz edildiğinde, sentetik nano zeolitin Sıfır Yük Noktası değeri $PZC \approx 9,1$ olarak tespit edilmiştir. İşlem görmemiş doğal Bigadiç klinoptilolitinde 10,2 olan bu değer, sentetik numunedeki 9,1'e kadar gerilemesi, uygulanan sentez yöntemlerinin yüzey kimyasına olan doğrudan etkisini göstermektedir.

Doğal zeolitlerin kafes yapılarında ve dış yüzeylerinde bulunan kalsiyum (Ca^{2+}) ve magnezyum (Mg^{2+}) gibi toprak alkali safsızlıklar yüzeyin bazı karakterlerini (yüksek PZC) dikte ederken; kontrollü hidrotermal sentezle üretilen sentetik zeolit, bu inorganik safsızlıklardan arındırılmış yüksek saflıkta bir alüminosilikat iskeletine sahiptir. Sentetik numunedeki bu saf iskelet yapısı ve farklı yüzey hidroksil koordinasyonu, malzemenin amfoterik karakterini daha belirgin hale getirerek PZC değerini nötral bölgeye doğru kaydırmıştır. Elde edilen 9,1 değeri, sentetik nano zeolitin geniş bir pH aralığında (özellikle $pH > 9,1$ koşullarında) kuvvetli bir kation değiştirici olarak görev yapabileceğini termodinamik olarak göstermektedir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1 Sonuçlar

Bu tez çalışması kapsamında, Balıkesir-Bigadiç yöresi doğal zeolit yataklarından kırma/öğütme süreçleri sonucunda yan ürün olarak açığa çıkan siklon tozlarının, fiziksel boyut indirgeme (sedimentasyon) teknikleriyle nano/sub-mikron ölçekli malzemelere dönüştürülmesi hedeflenmiştir. Fiziksel fraksiyonlama işlemlerinin etkilerini yapısal olarak kıyaslayabilmek amacıyla kimyasal yolla sentetik zeolit üretimi gerçekleştirilmiş ve numunelerin fizikokimyasal karakterizasyonları yapılarak aşağıdaki temel sonuçlara ulaşılmıştır:

4.1.1 Ham zeolitın kimyasal karakterizasyon sonuçları

Başlangıç materyali olarak kullanılan ham zeolit siklon tozlarının XRF verileri üzerinden hesaplanan Si/Al atomik oranının 5,42 olduğu belirlenmiştir. Bu oran, malzemenin asidik ortamlara ve termal etkilere karşı yüksek direnç gösteren silisyumca zengin klinoptilolit fazında olduğunu göstermektedir.

4.1.2 Fiziksel boyut indirgeme ve dispersiyon ortamının etkisi

Stokes hidrodinamik yasaları temel alınarak gerçekleştirilen kolloidal sedimentasyon işlemleri sonucunda; ortamın fizikokimyasal özelliklerinin partikül stabilitesi üzerinde belirleyici olduğu tespit edilmiştir. Saf suyun yüksek polaritesi, kurutma aşamasında partiküller arası kapiler kuvvetleri artırarak aglomerasyona (kümelenmeye) yol açarken; düşük dielektrik sabitine ($\epsilon \approx 24$) sahip etanol ortamı, nanopartiküllerin dispersiyonunu nispeten daha iyi koruyarak aglomerasyon eğilimini zayıflatmıştır.

4.1.3 Morfolojik özellikler ve boyut analizi sonuçları

SEM analizleri sonucunda, doğal zeolit partiküllerinin levhamsı (tabular) kristal morfolojilerini korudukları gözlemlenmiştir. Sedimentasyon işlemleri sonrasında partiküllerin yanal boyutları sub-mikron/mikrometre aralığında kalırken, plaka kalınlıklarının nano ölçeğe (< 100 nm) kadar indirgendiği belirlenmiştir. Kimyasal yolla sentezlenen zeolit numunesinde ise doğal serilerden morfolojik olarak farklı, kübofaydastik yapılara benzeyen ve yer yer kendi içinde kümelenmeler gösteren kristal yapıları elde edilmiştir.

4.1.4 Yüzey alanı (BET) bulguları

Kurutma sonrası partikül paketlenme dinamiklerini incelemek amacıyla 105 °C gazsızlaştırma sıcaklığında yapılan BET analizleri, malzemenin kristal içi mikrogözenekliliğinden ziyade doğrudan dış yüzey (mezogözenek) alanını ölçmüştür. Ham zeolitte 11,41 m²/g olarak ölçülen dış yüzey alanı, saf su fraksiyonunda kapiler aglomerasyon etkisiyle sınırlı bir artış göstererek 13,80 m²/g'ye çıkmıştır. Buna karşın, etanol ortamında fraksiyonlanan numunede dış yüzey alanı 23,55 m²/g seviyesine ulaşmıştır. Bu sonuç, etanolün düşük yüzey gerilimi sayesinde nano ölçeğe inen partiküllerin kurutma basamağında aglomere olmasını engellediğini ve aktif yüzey alanını başarıyla iki katına çıkardığını ispatlamıştır. Sentetik zeolitte ise 105 °C gazsızlaştırmanın mikrogözenekleri açmada yetersiz kalması sonucu dış yüzey alanı 15,52 m²/g olarak saptanmıştır.

4.1.5 Termal kararlılık (TG/DTA) ve spektroskopik (FTIR) özellikler

TG/DTA analizleri, boyut indirgeme işlemi gören doğal zeolitlerin (saf su ve etanol serileri), ham zeolit ile benzer bir termal bozunma profili sergilediğini ve toplam kütle kaybının ~%12,5 - 13,0 bandında gerçekleştiğini göstermiştir. Sentetik zeolit numunesinde ise kütle kaybı kapasitesinin %22 seviyesine ulaştığı tespit edilmiştir. FTIR spektrumlarında, 700 °C kalsinasyon sonrasında dahi T-O-T titreşim bandının (~1050 cm⁻¹) korunması, uygulanan hidrodinamik boyut indirgeme işlemlerinin alüminosilikat kafes yapısında amorfik bir bozulmaya neden olmadığını göstermiştir.

4.1.6 Elektrokinetik yüzey davranışları ve PZC sonuçları

Zamana bağlı pH-sürüklenme (drift) testleri sonucunda numunelerin asit-baz tamponlama kapasiteleri ve Sıfır Yük Noktası (PZC) değerleri saptanmıştır. Ham zeolitte 10,2 olan PZC değerinin; saf su işleminde 9,8'e, etanol işleminde 9,7'ye ve kimyasal sentez işleminde 9,1'e gerilediği bulunmuştur. Bu değişim, uygulanan fiziksel ve kimyasal prosedürlerin yüzeydeki bazik safsızlıkları uzaklaştırarak silanol/alüminol asiditesini daha belirgin hale getirdiğini göstermiştir.

4.2 Öneriler

Bu çalışmada, gerçekleştirilen deneysel çalışmalar, elde edilen bulgular ve karşılaşılan metodolojik kısıtlamalar ışığında, konuyla ilgili literatüre katkı sağlamak ve ileriye dönük araştırmalara yön vermek amacıyla aşağıdaki öneriler sunulmuştur:

İleri Kurutma Teknolojilerinin Kullanımı: Nano/sub-mikron ölçekli zeolit partiküllerinin konvansiyonel etüvde kurutulması sırasında (özellikle saf su ortamında), artan yüzey enerjisi ve çözücü buharlaşmasından doğan kapiler kuvvetlere bağlı olarak kısmi ikincil aglomerasyon (kümelenme) yaşadığı ve bu durumun teorik olarak beklenen spesifik dış yüzey alanı artışını sınırlandığı tespit edilmiştir. Etanol her ne kadar bu topaklanma sorununu büyük ölçüde çözüp yüzey alanını iki katına çıkarmış olsa da, gelecek çalışmalarda partiküllerin sıvı fazdaki orijinal (monodispers) hallerini sıfır aglomerasyonla korumak amacıyla dondurarak kurutma (liyofilizasyon) veya süperkritik akışkan ekstraksiyonu (CO₂) gibi daha gelişmiş kurutma tekniklerinin kullanılması önerilmektedir.

Karakterizasyon Parametrelerinin Optimizasyonu: Çalışmada uygulanan 105 °C gazsızlaştırma (degassing) sıcaklığı, zeolitlerin iç kanallarındaki yapısal sularının tahliyesi için nispeten düşük kalmış ve BET analizleri temel olarak dış yüzey alanını yansıtmıştır. Malzemelerin gerçek kristal içi mikrogözeneklilik (microporosity) hacimlerini saptamak amacıyla, ileriki araştırmalarda 300-400 °C aralığında ve yüksek vakum altında uzun süreli aktivasyon yapılması faydalı olacaktır.

Kolloidal Stabilitenin Artırılması: Etanol ortamının düşük dielektrik sabitinin, partiküller arası elektrostatik itmeyi dengeleyerek aglomerasyonu kısmen azalttığı bulgusundan yola çıkarak; boyut indirgeme (sedimentasyon) verimini artırmak için sıvı faza uygun non-iyonik veya polimerik yüzey aktif maddelerin (sürfaktanların) ilave edilmesi ve sistemin kolloidal kararlılığının Zeta potansiyeli ölçümleriyle desteklenmesi önerilmektedir.

Gelişmiş Yapısal ve Morfolojik Analizler: Tezin morfolojik bulgularını desteklemek ve özellikle levhamsı (tabular) doğal klinoptilolit partiküllerinin nano boyuttaki tabaka kalınlıklarını (nano-sheet/nano-platelet morfolojisini) lateral boyutlardan (yüzey genişliğinden) bağımsız olarak daha hassas ölçebilmek için Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) veya Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu (HRTEM) kullanılması önerilmektedir. Ayrıca, bütçe kısıtları nedeniyle yapılamayan X-Işını Kırınımı (XRD)

analizlerinin gerçekleştirilerek, numunelerin faz saflığının ve kristalinite derecelerinin nicel olarak belirlenmesi literatür açısından önem taşımaktadır.

Çevresel Uygulama Potansiyelleri: Hem fiziksel boyut indirgeme hem de kimyasal sentez yöntemleriyle elde edilen ve Sıfır Yük Noktası (PZC) değerleri 9,1 ile 9,8 bandında ölçülen bu reaktif malzemelerin; yüksek iyon değiştirme potansiyelleri göz önüne alınarak, atık su arıtımında (özellikle ağır metal adsorpsiyonu, amonyum giderimi veya organik boyar madde tutulumu) kullanılabilirliklerinin endüstriyel ölçekte test edilmesi önerilmektedir.

5. KAYNAKLAR

Alyüz, B., & Veli, S., 2005. Ağır metal içeren atıksu arıtımında kullanılan düşük maliyetli adsorbentler. *Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 94-105.

Alderton D, 2021, Zeolites, *Encyclopedia of Geology*, Pages 313-325

Akdoğan, İ., 2018. Modifiye Doğal Zeolit (Klinoptilolit) Kullanılarak Hazırlanan Heterojen Katalizörlerin α -Pinen İzomerizasyon Reaksiyonundaki Katalitik Aktivitilerinin Araştırılması, Hacettepe Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 72.

Andronikashvili V., T. G., Kirov, G. N., Filizova, L. D., 2012. *Natural zeolite - One of the possibilities of transition from chemical to biological agronomy, Bulletin of the Georgian National Academy of Sciences*, 6(2), 111–118.

Auerbach, 2003, *Handbook of Zeolite Science and Technology Chapter 1: Zeolites: A Primer*, 1173.

Aydoğdu, E., 2011, Nanoteknoloji, Nanobilim ve Analitik Kimyadaki Kullanım Alanları Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, 50

Chibuzo, A. A., Asadu, C. O., Ikechukwu, O. M., & Arinze, A., 2016. *Kinetics and Isotherm Studies on Divalent Lead Ions Adsorption by Zeolite Solution* Vol. 3, Issue 1, pp: (49-61).

Bacakova, L., Vandrovcova, M., Jirka, I., 2018. *Applications of zeolites in biotechnology and medicine - a review. Biomaterials Science*, Royal Society of Chemistry, 6(5), Cambridge, 974–989.

Baerlocher, Ch., McCusker, L. B., Olson, D. H., 2007. *Atlas of Zeolite Framework Types* (6th Edition). Elsevier, Amsterdam, 398.

Boycheva, S., Zgureva, D., Vassilev, V., 2013. "Kinetic and Thermodynamic Studies on the Thermal Behaviour of Fly Ash from Lignite Coals," *Fuel*, vol. 108, London, United Kingdom, pp. 639-646.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Bozkurt, M., Çabuk, M., Basmacıoğlu, H. ve Alçıçek, A., 2001, Yumurta tavuğu karma yemlerine ilave edilen doğal zeolitın yumurta verimi ve yumurta kabuk kalitesine etkileri: Enerji ve protein düzeyi dengelenmemiş karmalara doğal zeolit ilavesi. *Hayvansal Üretim* 42(1): 21-27.

Breck, D.W., 1974 John Wiley and Sons, New York, London, Sydney, and Toronto. 1974 Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use. 771.

Colella, C., 1996. Ion exchange equilibria in zeolite minerals. *Mineralium Deposita*, 31(6), 554-562.

Colella, C., 2011. A critical reconsideration of biomedical and veterinary applications of natural zeolites. *Clay Minerals*, 46(2), 295-309.

Coombs, D. S., Alberti, A., Armbruster, T., Artioli, G., Colella, C., Galli, E., Vezzalini, G., 1998. Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. *Mineralogical Magazine*, 62(4), 533-571.

Corma, A., 2003. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts. *Journal of Catalysis*, 216(1-2), 298-312.

Cundy, C. S., Cox, P. A., 2005. *The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism.* Microporous and Mesoporous Materials, Elsevier BV, 82(1-2), Amsterdam, 1–78.

Erdoğan, B., 2005. *Doğal ve modifiye doğal zeolitlerde etilen adsorpsiyonu ve bazı uygulamalar, Yüksek lisans tezi.* Anadolu Üniversitesi, Ankara. 145.

Esenli, F., Uz, B., Suner, F., Esenli, V., Ece, Ö. İ., & Kumbasar, I. (2005). Zeolitization of tuffaceous rocks in the Keşan region, Thrace, Turkey. *Geologia Croatica*, 58(2), 153–166.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Flanigen, E. M., Khatami, H., & Szymanski, H. A., 1971. Infrared structural studies of zeolite frameworks. 201-229.

Gündoğdu, M. N., Yalçın, H., Temel, A., & Clauer, N., 1996. Geological, mineralogical and geochemical characteristics of zeolite deposits associated with borates in the Bigadiç, Emet and Kirka Neogene lacustrine basins, western Turkey. *Mineralium Deposita*, 31(6), 492-513.

Gülen, J., Zorbay, F., & Arslan, S., 2012. Zeolites and usage areas. *Karaelmas Science and Engineering Journal*, 2(1), 63-68.

Low, Z. L., Low, D. Y. S., Tang, S. Y., Manickam, S., Tan, K. W., & Ban, Z. H., 2022. Ultrasonic cavitation: An effective cleaner and greener intensification technology in the extraction and surface modification of nanocellulose. *Ultrasonics Sonochemistry*, 90, 106176.

Kannangara, I., Jayawardhana, Y., Munasinghe, E., Rajapakse, A., Bandara, A., Weerasooriya, R., & Jayarathna, L., 2020. Synthesis and characterization of nano zeolite-A with aid of sodium dodecyl sulfate (SDS) as particle size-controlling agent. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 589, 124427.

Kianfar, E., 2019. Nanozeolites: synthesized, properties, applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 91(2), 415-429.

Li, Y., Li, L., & Yu, J., 2017. Applications of zeolites in sustainable chemistry. *Chem*, 3(6), 928-949.

Mintova, S., Gilson, J. P., & Valtchev, V., 2013. Advances in nanosized zeolites. *Nanoscale*, 5(15), 6693–6703.

Öndürücü, A., & Bilgin, E., 2008. Nanoteknoloji. Mühendis ve Makina (TMMOB Makina Mühendisleri Odası), 49(586)

Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. S., Llewellyn, P., & Maurin, G., 2013. *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. Academic press.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Smit, B., & Maesen, T. L., 2008. Towards a molecular understanding of shape selectivity. *Nature*, 451(7179), 671-678.

USGS, 2023. "Mineral Commodity Summaries 2023," *U.S. Geological Survey*, Reston, VA, United States, 210.

Tosheva, L., & Valtchev, V. P., 2005 Nanozeolites: synthesis, crystallization mechanism, and applications. *Chemistry of materials*, 17(10), 2494-2513.

Valtchev, V., & Tosheva, L., 2013 Porous nanosized particles: preparation, properties, and applications. *Chemical reviews*, 113(8), 6734-6760.

Wang, S., & Peng, Y., 2010. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical engineering journal*, 156(1), 11-24.

Weitkamp, J., 2000. Zeolites and catalysis. *Solid state ionics*, 131(1-2), 175-188.

Palčić, A., & Valtchev, V., 2023. Synthesis and application of (nano) zeolites. In J. Reedijk & K. Poeppelmeier (Eds.), *Comprehensive Inorganic Chemistry III: Heterogeneous Inorganic Catalysis*, Elsevier (Vol. 6, pp. 18–40).

Polat, E., Karaca, M., Demir, H., & Onus, A. N. 2004, Use of natural zeolite (clinoptilolite) in agriculture. *Journal of fruit and ornamental plant research*, 12(1), 183-189.

Taurozzi, J. S., Hackley, V. A., & Wiesner, M., 2012. Preparation of nanoparticle dispersions from powdered material using ultrasonic disruption. *NIST special publication*, 1200(2), 1200-2.

Yi, F., Chen, H., Huang, L., Hu, C., Wang, J., Li, T., ... & Li, Y. 2021, Effects of the acidity and shape selectivity of dealuminated zeolite beta on butene transformations. *Fuel*, 300, 120694.

Wakihara, T., Sato, K., Sato, K., Tatami, J., Kohara, S., Komeya, K., & Meguro, T. ,2012. Preparation of nano-zeolite X by bead-milling and post-milling recrystallization. *Journal of the ceramic society of Japan*, 120(1404), 341-343.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Ertan Karan
Doğum tarihi ve yeri : 10/Şubat/1999- Balıkesir
e-posta : ertan-karan99@hotmail.com

Öğrenim Bilgileri

Derece	Okul/Program	Yıl
Y. Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü/Kimya Bölümü	2023-2026
Lisans	Balıkesir Üniversitesi/	2018-2023
Lise	Gülser Mehmet Bolluk Anadolu Lisesi	2013-2017