

Organo-Bentonit Üretimi ve Organo-Bentonitlerin Kirlilik Giderimi Çalışmalarında Kullanımı

Esra ORUÇOĞLU¹, Sevilay HACIYAKUPOĞLU²

¹İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Ayazağa Kampüsü, 34469, İstanbul

²İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, Ayazağa Kampüsü, 34469, İstanbul

ÖZET

Son yıllarda organo-bentonitlerin birçok alanda kullanımının arttığı görülmektedir. Organo-bentonitler, bentonitlerden katı hal tepkimesi veya iyon değişimi yöntemleriyle sentezlenirler. Ancak, çoğunlukla iyon değişimi yöntemi uygulanır ve çeşitli organik bileşik katyonlarının, bentonit yapısındaki katyonlarla yer değiştirmesiyle elde edilirler. Organik bileşik katyonunun yapısı ve üretim koşulları elde edilen organo-bentonitin özelliklerini etkilemektedir. Örneğin bentonit yapısında, uzun zincirli alkil amonyum katyonlarının kullanıldığı durumlarda, üretim koşullarına bağlı olarak bentonitte tabakalar arası boşluk mesafesinin fazlasıyla artması, üretilen malzemelerin yüzey özelliklerinin hidrofilden hidrofoba dönüşmesi, yüzey enerjisinin düşmesi veya yüzey yükünün negatiften pozitifte dönüşmesi gibi, değişiklikler olabilmektedir. Organo-bentonitler kullanılarak kirlilik önleme ve çevresel iyileştirme, reolojik katkı malzemesi üretimini içeren endüstriyel uygulamalar, polimerik nanokompozit üretimini kapsayan malzeme bilimi araştırmaları gibi farklı alanlarda uygulanabilen çok sayıda araştırma yapılmıştır. Çevresel kirliliklerin gideriminde ve önlenmesinde organo-bentonitlerin kullanımı konularında yapılan araştırmalarda, endüstriyel atıklardaki kirliliklerin farklı özellikte olabileceği ve kirlilik gideriminde kullanılacak malzemenin bu kirliliklerin birçoğunu tutabilecek özelliklere sahip olması düşüncesinden yola çıkılarak, organo-bentonit üretilebilirliği ve üretilen organo-bentonitlerde anyonik, katyonik veya organik kirleticilerin soğurulması, ayrı ayrı veya birarada incelenmiştir. Bu derleme çalışmanın amacı, bentonitleri organik bileşiklerle modifiye ederek organo-bentonitlerin üretilmesi ve bu modifiye malzemelerin kirlilik gideriminde kullanımı çalışmalarlarıyla ilgili konularda bugüne dek yapılmış araştırmalarla ilgili önemli gelişmeleri değerlendirip, genel bir bakış sunarak literatüre katkıda bulunmaktır.

Anahtar kelimeler: Organo-bentonit, kuvaterner alkil amonyum, adsorpsiyon, soğurulma, kirlilik giderimi

Production of Organo-Bentonites and Their Usage in Pollution Removal Studies

ABSTRACT

Nowadays, organo-bentonite usage has been growing in many areas. Organo-bentonites are synthesized from bentonites by using solid state reactions or ion-exchange methods. Generally ion-exchange is applied and various organic cations are used. They are displaced with exchangeable cations found in bentonite structure. Organic cation properties and production conditions influence product properties. For instance, when the long chain alkyl ammonium cations are used, depending on the synthesis conditions basal space can be increased greatly, surface properties can change to hydrophobic, surface energy can decrease or surface charge can transform to positive. Many researches are made by using organo-bentonites in different fields such as pollution prevention, environmental improvement, rheological additive production for industrial applications and polymeric nanocomposite production for material science applications. In pollution related researches, the properties of the pollutants in wastes can be different and sorbent structure used should sorb many of these pollutants. Based on this idea, organo-bentonite producibility under different experimental conditions is investigated and sorption/adsorption mechanisms of anionic, cationic, or organic pollutants onto these organo-bentonites are determined. Purpose of this study is to contribute literature by providing an overview including important developments about production and sorption studies of organo-bentonites with the help of researches executed so far.

Keywords: Organo-bentonite, quaternary alkylammonium, adsorption, sorption, pollution removal.

I. GİRİŞ

Çevresel kirliliklerin uzaklaştırılmasında, kirleticiler ile kirlilik gideriminde kullanılan malzemeler arasında gerçekleşen etkileşimlerden yararlanan çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler uygulanmaktadır [1-3]. Bu

etkileşimlerden biri olan adsorpsiyon gaz-katı, gaz-sıvı, sıvı-katı veya sıvı-sıvı ara yüzey tabakasında bir bileşenin derişiminin ortam fazındaki derişiminden daha yüksek veya daha düşük olması durumu olarak tanımlanmıştır [4]. Benzer anlamda kullanılan soğurulma ise adsorpsiyon, absorpsiyon,

yüzeyde çökeltme ve yüzeyde film tabakası oluşumu kavramlarını içermektedir [5]. İncelenen çalışmaların bir kısmında organo-bentonitlerin adsorban olarak kullanımı, bir kısmında ise soğurucu malzeme olarak kullanımı araştırıldığından, bu çalışmada da, incelenen makalelerdeki terimlerin kullanılmasına özen gösterilmiştir.

Üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerinde dolayı bentonitler çevresel kirliliklerin gideriminde ve önlenmesinde kullanılmaktadırlar [2, 6-8]. Ancak özellikle hidrofilik özelliği ve negatif yüzey yükü nedeniyle katyonik kirliliklerin gideriminde etkin olan bentonitler, anyonik ve hidrofobik kirliliklerin gideriminde etkin olamamaktadırlar. Bu amaçla killerin modifiye edilerek kullanılabilmesi konularında araştırmalar yapılmaktadır [9-12].

Günlük hayatı etkileyen birçok alanda organo-bentonitlerin kullanımı her geçen gün daha da yaygınlaşmaktadır. Birçok farklı tür kil mineralinden organik bileşikler kullanılarak organokiller üretilir. Simektit grubu killer içinde yer alan ve büyük bir çoğunluğunu montmorillonit mineralinin oluşturduğu bir kil çeşidi olan bentonit, organik bileşikler eklenmesiyle elde edilen kompozitler organo-bentonit olarak adlandırılır [13-16]. Organokil üretiminde tüm killer içinde en çok kullanılan kil türleri, yüksek adsorpsiyon kapasiteleri nedeniyle smektitler ve özellikle montmorillonitlerdir [17]. Kil mineralleri farklı organik bileşiklerle farklı şekillerde tepkimeye girebilirler. Kaolin türü killer belirli organik bileşikler tabakaları arasına adsorplarken, simektit ve vermikülit gibi 2:1 tabakalı kil minerallerinin davranışı ara tabaka boşluklarındaki su moleküllerinin birçok polar organik molekül ile yer değiştirmesi veya aratabaka katyonları ile doğal organik ligandların kompleks oluşturması ya da ara tabaka katyonlarının çeşitli organik katyonlarla yer değiştirmesi gibi çeşitli tepkimelerle gerçekleşir [17-18]. Montmorillonit, vermikülit gibi 2:1 tabakalı yapıya sahip kil minerallerinin aratabaka mesafesi artırılmaya daha elverişli olduğundan, organo-bentonit olarak isimlendirilen organokillerin üretiminde genellikle bu tür kil minerallerinden yararlanılmaktadır. Üretim ve karakterizasyon yöntemleri kullanılan kil türüne göre değişiklik göstermemektedir [13, 16, 19].

Organo-bentonit üretimi süreci 1940'lı yılların sonlarına doğru araştırmacıların yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahip ve tabakalı killere olan bentonite bazı organik grupları ekleyerek, killerin yüzey özelliklerindeki değişimi incelemeleri ile başlamıştır. Organo-bentonit üretimini etkileyen faktörlerin incelenmesi, ürünlerin karakterizasyonu, çeşitli organik, anyonik ve katyonik kirliliklerin adsorpsiyonunda ve nanokompozit üretiminde kullanımı konularındaki araştırmalar ile günümüze kadar

devam etmiştir [20-33]. Jordan (1949) çalışmasında başlangıçta oldukça hidrofobik yapıda olan killerin hidrofobik ve organofilik özelliklere dönüşüm oranını ve bu dönüşümü etkileyen faktörleri incelemiştir. Çalışma sonuçları, uygun organik madde seçildiğinde kilin yapısında organofilik yapıya dönüşmesi bakımından şaşırtıcı bir değişimin olduğunu göstermiştir [20]. Jordan ve diğ. (1950) yaptıkları diğer bir çalışmada iyon değiştirme yöntemiyle çeşitli alifatik amonyum bentonit kompleksleri hazırlamışlardır ve bu malzemelerin birçok organik sıvıda ve organik sıvı karışımlarındaki jelleşme özelliklerini incelemiştir. Kil ve organik amonyum tuzları arasında tam iyon değiştirme gerçekleştiğinde optimum jelleşmenin olduğunu göstermişlerdir [21]. Slabaugh ve Culbertson (1951) çalışmalarında bentonit sistemindeki hidrojen iyonları ile organik aminler arasındaki kimyasal tepkimeyi viskometrik analizle inceleyerek organo-bentonit komplekslerinin oluşum mekanizmalarını açıklamışlardır [22]. Greenland ve Quirk (1960) çalışmalarında modifikasyonla killerin fiziksel özelliklerinde meydana gelen değişimin kontrol edilmesinin önemli olduğunu ve bunun için gerçekleşen adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılması gerektiğini belirtmişlerdir. Bu kapsamda 1-n-alkil piridinyum bromürlerin Na- ve Ca-montmorillonite adsorpsiyonunu inceleyerek adsorpsiyon izotermelerini oluşturmuş ve XRD ölçümleriyle bazal boşluk mesafelerini belirlemişlerdir [23]. Slabaugh (1971) çeşitli sıcaklık artırımlarıyla 400 C'ye kadar artırılan sıcaklıkta kısmen bozulan organo-bentonitlerin hidrofobik/hidrofobik özelliklerini incelemiştir [25]. Zhang ve diğ. (1993) üç farklı kuvaterner amin katyonlarının Na- ve K-bentonite adsorpsiyonunu ve desorpsiyonunu incelemiştir. Katyon değiştirme kapasitesinin % 70'inden daha az katyon eklendiğinde her üç katyonun da % 99'undan fazlasının montmorillonitlere soğurulduğu gözlenmiştir. Kuvaterner amin katyonlarının soğurulmasının, en az iki mekanizma (katyon değiştirme tepkimesi ve aminlerin iyon değişimi olmayan yüzeylere adsorpsiyonu) ile gerçekleştiği belirtilmiştir. Ayrıca adsorplanan kuvaterner aminlerin fazla miktarda NaCl veya KCl bulunan ortamlarda bile kolaylıkla desorplanmadığı gözlenmiştir [28]. Mortland ve diğ. (1986) çalışmalarında farklı kuvaterner amonyum katyonlarının katyon değiştirme yöntemi ile simektit mineraline eklenmesiyle çeşitli kil-organik kompleksleri sentezlemiş ve bu bileşikler fenol ve klorofenollerin adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Çalışmada adsorplanan fenol bileşiklerinin miktarının, adsorplayan madde-adsorplanan madde ve adsorplanan madde-çözücü etkileşimine bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir [27]. Choy ve diğ. (1997) farklı kuvaterner amonyum katyonları kullanarak organo-bentonitler üretmişlerdir. XRD, FTIR analizleri ve viskozite

ölçümleriyle bentonitin aratabakasında meydana gelen yapısal değişimleri araştırmışlardır [29]. Moraru (2001) çalışmasında adsorpsiyon, XRD, reolojik, elektrokinetik, dielektrik ve kalorimetrik ölçümleri kullanarak, farklı polariteye sahip olan organik sıvılardaki alkilamonyum-montmorilonit türevlerinin jel oluşumu mekanizmasını araştırmıştır ve modifikasyonun, organik katyon türünün, alkil zincir uzunluğunun, organik çözelti ve polar katkı maddesinin türünün etkileri, jel oluşumu ve organojellerin çeşitli özellikleri incelenmiştir [30]. Senturk ve diğ. (2009) katyonik yüzey aktif madde ile modifiye ettikleri organo-bentonitleri kullanarak sıvı çözeltilerden fenol giderimini incelemiştir. XRD, FTIR ve SEM yöntemleri ile ürettikleri malzemenin karakterizasyonunu yapan araştırmacılar pH, temas süresi, başlangıç fenol derişimi, organo-bentonit derişimi, sıcaklık gibi çeşitli deneysel parametrelerin fenol adsorpsiyonuna etkisini de araştırmışlardır [31]. Su ve diğ. (2011) çalışmalarında çeşitli katyonik yüzey aktif maddelerle modifiye ettikleri organo-bentonitleri arsenik gideriminde kullanmışlardır. XRD, FTIR ve SEM yöntemleri ile üretilen bentonitler karakterize edilmiştir. Bir diğer çalışmada, organik modifikasyonun, bentonitin arsenik adsorpsiyonunu artırdığı gözlenmiştir ve adsorpsiyona arsenik türünün, pH'ın, iyonik kuvvetin ve diğer anyonların etkisi araştırılmıştır. As(III) ve As(V) adsorpsiyonunun çözelti pH'ına çok bağlı olduğu, iyonik kuvvetteki artışın ve diğer anyonların eklenmesi As(V) adsorpsiyonunu azaltırken As(III) adsorpsiyonunu pek etkilemediği sonucu elde edilmiştir [32].

Organo-bentonitler soğurucu malzeme olarak atık suların arıtımında, toprakta, suda ve havada kirliliklerin yayılmasını azaltmada [34-38], yağ, zirai ilaç, deterjan, nitrobenzen, anilin, naftol ve fenol gibi iyonik olmayan organik kirliliklerin ve pestisitler gibi zehirli bileşiklerin gideriminde [2, 13, 17, 36, 37, 39-44], anyonik ve katyonik kirliliği önlemek için bariyer malzemesi olarak tehlikeli atıkların düzenli depolama alanlarında, radyoaktif atık gömülerinde ve diğer jeoteknik bariyer uygulamalarında [36, 39,45-50], güçlendirici dolgu malzemesi olarak plastiklerde ve elektrik endüstrisinde [51], kıvamaştırıcı malzeme olarak boyalarda, yapıştırıcılarda, sondaj çamurunda, kozmetikte ve makina yağlarında [30, 52, 53], dolgu malzemesi olarak organik-inorganik hibrit, kompozit ve nano ölçekli kompozit uygulamalarında [54-56], bentonit minerallerinin polimerik matris içinde homojen dağılımını sağlamada, mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerini geliştirmede ve bazen de maliyeti düşürmek için polar polimerler ile nanokompozit yapımında kullanıldığı birçok çalışma yapılmıştır [52, 57-59].

Hazırlanan bu derleme çalışmasında amaçlanan, bentonitlerden çeşitli organik bileşiklerle modifikasyonla

organo-bentonitlerin üretilmesi ve bu modifiye malzemelerin kirlilik gideriminde adsorban veya soğurucu malzeme olarak kullanımı ile ilgili konularda bugüne dek yapılmış araştırmalardan elde edilen önemli gelişmeleri değerlendirip, genel bir bakış sunarak literatüre katkıda bulunmaktadır.

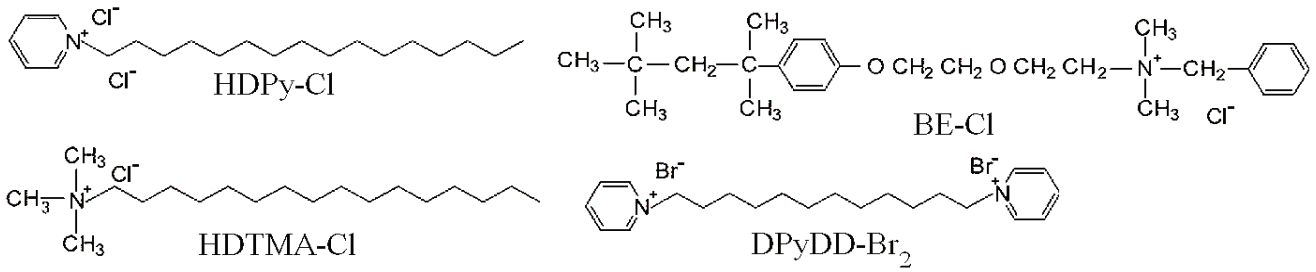
II. ORGANO-BENTONİTLER

Organo-bentonitler doğal bentonitlere göre daha organofilik yapıdadırlar ve polar olmayan organik çözeltileri soğurma kapasiteleri daha fazladır. Bentonit modifikasyonunda yaygın şekilde yüzey aktif madde (YAM) olarak alkil amonyum iyonları, endüstriyel uygulamalarda da özellikle kuvaternar alkil amonyum iyonları kullanılır; modifikasyonda kullanılan diğer önemli organik bileşik grupları ise katyonik boyalar ve katyonik komplekslerdir [18]. Bentonitte tabakalar arası boşluk mesafesi üretim koşullarına bağlı olarak çok artabilir, üretilen malzemelerin yüzey özellikleri hidrofilden hidrofoba dönüşebilir, yüzey enerjisi düşebilir ya da yüzey yükü negatiften pozitifte dönüşebilir [37, 39, 41, 60].

2.1 Organo-bentonitlerin Üretilmesi

Organo-bentonitler bentonitler ile katı hal tepkimesi veya çözeltilerde katyon değiştirme işlemi gibi farklı yöntemler kullanılarak üretilmektedirler. Katı hal tepkimesi yönteminde, organik moleküllerin herhangi bir çözücü madde kullanılmadan, kuru kil minerallerinin dış yüzeyine tutunarak kompleks oluşturmalarıyla modifiye bentonit üretilir. Silikat tabakaları arasında katyon geçişi olmaz, bu yöntem yaygın olarak kullanılan bir yöntem değildir. Katyon değiştirme yönteminde ise, bentonit içinde bulunan ve yer değiştirebilen katyonların, iyon değişimi yöntemi ile genellikle sulu çözeltideki kuvaterner alkil amonyum ya da farklı organik bileşik katyonları ile yer değiştirmesi ile modifiye bentonit üretilir [18, 40, 52, 53, 57]. Organo-bentonit üretiminde çoğunlukla kullanılan alkil amonyum türleri alkil, fenil, benzil, piridil gruplarını içeren kuvaterner amonyum bileşikleridir. Bazı durumlarda alkil ve alkenil amonyum iyonları da kullanılır; fakat genellikle kuvaterner alkil amonyum katyonları kullanılmaktadır [36, 39]. Diğer kil türleri kullanılarak organokil üretilmesinde de aynı yöntemlerden yararlanılır [14, 15, 17].

Hidrofilik baş kısmı ve uzun hidrofobik zincirli moleküllerden oluşan kuvaterner alkil amonyum türevi bileşikler buldukları çözeltilerin yüzey gerilimini de değiştirirler [18]. Şekil 1'de YAM olarak kullanılan 1-heksadesil piridinyum klorür (HDPy-Cl), heksadesil trimetil amonyum klorür (HDTMA-Cl), benzetonyum klorür (BE-Cl), 1,12-dipiridinyum dodekan dibromür (DPyDD-Br₂) organik bileşiklerinin yapıları görülmektedir [46, 61].



Şekil 1. Bazı organik YAM bileşikleri ([46]'dan uyarlanmıştır)

Üretilmesi istenen organo-bentonitte oluşturulması istenen tabaka yapısına göre (tek tabakalı, iki tabakalı veya parafin tipi) eklenecek organik katyon miktarı m_{katyon} , kullanılan bentonitin katyon değiştirme kapasitesi de göz önüne alınarak, aşağıdaki denklem ile hesaplanır [39, 62]:

$$m_{\text{katyon}} = f \cdot \text{KDK} \cdot m_{\text{bentonit}} \cdot M_{\text{katyon}} \cdot Z \quad (1)$$

Bu denklemde KDK (eşdeğer kütle/kütle) bentonitin katyon değiştirme kapasitesini, f boyutsuz sayısı eklenecek organik katyon miktarının belirleneceği katyon değiştirme kapasitesi kesrini (örneğin % 200 KDK için $f=2$), m_{katyon} (kütle) istenen katyon değiştirme kapasitesi kesrini sağlamak için gerekli organik katyon miktarını, m_{bentonit} bentonit miktarını (kütle), M_{katyon} (kütle/mol) organik katyonun moleküler kütlelerini, Z (mol/eşdeğer yük) kullanılan organik katyonun eşdeğer yüküne göre mol sayısını (örneğin +2 değerlikli katyon için $Z = 1/2$) ifade etmektedir.

Organo-bentonit üretilmesi için öncelikle modifiye edilmek istenen bentonit saf suya yavaş yavaş eklenir ve tamamen açılana kadar karıştırıcıda karıştırılır. Organo-bentonitlerinin üretilmesinde genellikle ağırlıkça % 5'den düşük oranlarda bentonit-su karışımı kullanılmaktadır; fakat daha yüksek oranlarda bentonit-su karışımının kullanılıp, karıştırma sonrası ortama su eklendiği çalışmalar da vardır [32,55, 63, 64]. Daha sonra bentonit-su karışımına karıştırma sürerken, belirlenen derişimde hazırlanan organik YAM çözeltisi, belirlenen damlatma hızıyla eklenir. Kullanılan organik bileşimin çözünürlüğünün düşük olduğu durumlarda, çözücü olarak genellikle su-alkol karışımından yararlanılmaktadır [14, 18, 29, 59, 65, 66]. Eklenecek organik madde miktarı kullanılan bentonitin katyon değiştirme kapasitesine eşdeğer veya katları olacak şekilde belirlenir [39, 41]. Karıştırma işlemine organik madde eklenmesi bittikten sonra da belli bir süre devam edilir. Araştırmacılar üretim sırasında farklı karıştırma süreleri uygulamaktadırlar; örneğin bir çalışmada organik madde eklenmesinin ardından oda sıcaklığında 2 saat

karıştırma uygulanırken, bir diğerinde 24 saat karıştırılmıştır [37, 67]. Krishna ve diğerleri (2000) ise çalışmalarında YAM ile bentonit arasındaki denge oluşumunu anlamak için, 30 dakika ile 7 gün arasında değişen farklı sürelerde karıştırma süreleri uygulayarak deneyler yapmışlardır [34].

Katyon değiştirme yöntemini kullanan bazı araştırmacılar doğal şartlarda [34, 37], bazıları da sıcaklık kullanarak organo-bentonit üretmişlerdir. Bu çalışmalarda sıcaklık uygulanması, organik YAM'nin bentonit süspansiyonuna eklenmesi sırasında gerçekleştirilmiştir [35, 55, 63, 68, 69]. Organik madde eklenirken ve daha sonra devam eden karıştırma esnasında 50-60 °C civarındaki sıcaklık tepkimesi hızlandırdığı için, işlem süresini kısaltmaktadır [29, 59, 63, 65]; üretim sırasında 80 °C gibi daha yüksek sıcaklıkların kullanıldığı çalışmalar da vardır [51, 68].

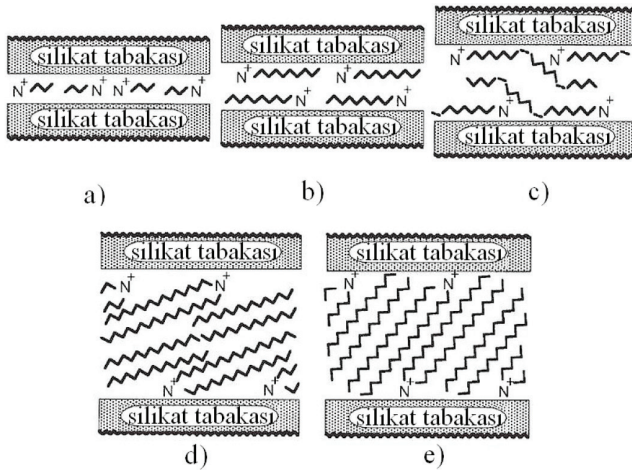
Malzeme yüzeyinde kalarak safsızlık oluşturabilecek organik bileşik fazlası ve YAM'den gelen Cl⁻, Br⁻ gibi anyonların üretilen malzemeden uzaklaştırılması için, ürün distile su ile defalarca yıkanarak vakumda süzülür. Cl⁻, Br⁻ gibi anyonların malzeme yüzeyinde kalıp kalmadığı AgNO₃ çözeltisi kullanılarak veya yıkama suyunun iletkenliği ölçülerek tespit edilir. Oluşan organo-bentonitler daha sonra santrifüjlenerek çözeltiden ayrıştırılır, oda şartlarında, etüv [39, 67, 70] veya mikrodalga fırın [55, 70] kullanılarak veya dondurularak [60, 71] kurutulur, öğütülür ve böylece kullanıma hazır hale getirilir [55, 57, 72].

Organo-bentonit üretiminde kullanılan YAM'ler sulu çözeltilerde düşük derişimlerde moleküler olarak dağılırlar; belirli bir derişime ulaştıklarında ise kendi kendilerine toplanarak miselleri oluştururlar, bu derişim kritik misel derişimi (KMK) olarak adlandırılır [73]. YAM derişimi KMK'ndan daha küçük olduğunda, YAM molekülleri anyon ve katyonlara dönüşerek tamamen iyonize olurlar ve bu iyonlar bentonitin ara tabaka galerilerindeki değişebilen katyonlarla yer değiştirirler; bu aşamada Van der Waals

kuvvetleri yeterince etkin değildirler. KMK'ndan daha büyük derişimlerde ise oluşan miseller ve katyonlar bentonitin ara tabakalarında adsorplanabilirler. Fakat miseller güçlü bir şekilde montmorillonit yüzeyine tutunmadığından, ara tabakada tutundukları yerden ayrılabilirler [66].

Bentonite KDK değerinden düşük miktarda YAM yüklenmesinde, YAM'nin monomerleri iyon değişimi yöntemi ile kile tutunarak tek tabakalı bir yapı oluştururlar. Bentonitin KDK değerinin üzerinde YAM kullanıldığında iyon değişimi ve elektrostatik etkileşim mekanizmaları organo-bentonitlerin oluşumunda etkin olmaktadır. KDK değerinin üzerindeki YAM yüklenmesi ise, polar olmayan hidrokarbon zincirleri arasında oluşan Van der Waals etkileşimi nedeniyle iki tabakalı yapı oluşmasını sağlar. Kullanılan YAM miktarının daha da artırılmasıyla parafin tipi yapı oluşur; buradaki hidrofobik etkileşim nedeniyle ara tabakalara giren YAM'leri de birbirinden ayırmak zordur [17, 37].

Şekil 2'de alkil amonyum iyonlarının simektit tipi killerin aratabaka boşluklarındaki yerleşimlerinde görüldüğü gibi, ardsıra iki silikat tabakasının başlangıçları arasındaki mesafe olan bazal boşluk genişliği, eklenen organik YAM miktarı ile orantılı olarak artar. Bu genişlik bentonitlerde yaklaşık 1,1 nm civarındadır; tek tabakalı organo-bentonitlerde 1,3-1,4 nm, iki tabakalı organo-bentonitlerde 1,8-1,9 nm arasında ve parafin tipi organo-bentonitlerde 2,2 nm üzerinde bir değer almaktadır [18].



Şekil 2. Alkil amonyum iyonlarının simektit tipi killerin aratabaka boşluklarındaki yerleşimleri: a) tek tabakalı yapı b) iki tabakalı yapı c) pseudo üç tabakalı yapı d, e) parafin tipi yapılar ([18]'den uyarlanmıştır)

Bentonitlerin organik malzemeyle modifikasyonu sonrası oluşan yapıların anlaşılması için X-ışını Kırınımı Analizi (XRD), Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi

Spektroskopisi (FTIR), Termal Gravimetrik Analiz/ Diferansiyel Termal Analiz (TGA/DTA) yaygın olarak kullanılırken [9, 17, 37, 61, 68, 74-76], Brunauer Emmett Teller yöntemiyle yüzey alanı ölçümü (BET) [9, 34, 36, 37], Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) [69], Transmisyon Elektron Mikroskopisi (TEM) [41, 73], zeta potansiyeli [36], Ultraviyole ve Görünür Işık Spektroskopisi (UV-Vis) [77], Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) [17], toplam organik karbon miktarı (TOC) [9, 12], yöntemleri de zaman zaman bu yöntemlere ek olarak kullanılan başlıca yöntemler arasındadır. Organo-bentonitlerin karakterizasyonunda kullanılan yöntemler, aynı zamanda farklı killere kullanılarak elde edilen organokillerin karakterizasyonunda da kullanılırlar [14, 16, 19].

1.2 Organo-Bentonitlerin Kirlilik Gideriminde Adsorban veya Soğurucu Malzeme Olarak Kullanımı

Organo-bentonitlerin çeşitli amaçlarla kullanıldığı adsorpsiyon çalışmaları incelendiğinde, anyonik, katyonik, organik gibi çeşitli kirliliklerin giderilmesi konularında araştırmalar yapıldığı belirlenmiştir. Özellikle, endüstriyel çalışmalarda ortaya çıkan atıklar içerisinde farklı özellikte kirlilikler olabilmektedir ve kirlilik gideriminde kullanılacak malzemenin bu kirliliklerin birçoğunu tutabilecek kapasiteye sahip olması istenmektedir. Bu nedenle araştırmacılar kirlilicilerin özelliklerini dikkate alarak organo-bentonitler üretmişler ve üretilen organo-bentonitlerde anyonik, katyonik, organik gibi çeşitli farklı yapılara sahip kirlilicilerin adsorpsiyonunu, ayrı ayrı veya birarada incelemiştir.

2.2.1 Anyonik kirliliklerin giderimi

Riebe ve diğerleri (2005) tarafından bentonit ve vermikülit killlerinden dört farklı organik katyon ile farklı organo-bentonitler üretilmiştir ve organofilik killerin adsorpsiyon öncesinde ve adsorpsiyon sırasında farklı sıcaklıklara maruz kaldığı durumlar için farklı konsantrasyonlardaki radyoaktif iyot adsorpsiyonları incelenmiştir. Denenen tüm organo-bentonit sistemleri oda sıcaklığında yüksek iyot adsorplarken, artan sıcaklıkla iyot adsorpsiyonu bir dereceye kadar azalmaktadır; adsorpsiyon azalması sıcaklığın adsorpsiyon işlemi sırasında artması durumunda daha da belirgin olmaktadır. Radyoaktif atıkların ileri soğuma aşaması sırasında gömü sistemindeki atık bariyerlerinin

korozyonu beklendiğinden, kil bariyerinin beklenen radyonüklid sızıntısından önce yüksek ısılara maruz kalacağı düşünülmektedir. Bu çalışma, adsorpsiyon öncesi maruz kalınan yüksek sıcaklığın adsorpsiyona etkisinin az olduğunu göstermiştir. Deneysel ısıtma sırasında bazal boşluktaki değişime bakılmış ve sonuçlar organobentonit minerallerinin 180 °C'ye kadar dayanıklı olduğunu göstermiştir. 12 farklı organo-bentonit kombinasyonundan altı tanesi anyon adsorpsiyonu ve termal dayanım açısından bariyer malzemesi olarak uygun görülmüştür ve ön deneylerde üretilen malzemelerin iyodür, perteknetat ve selenit anyonları için yeterli seçiciliği gösterdiği belirlenmiştir [46].

Su ve diğerleri (2011) Oktadesil trimetil amonyum, oktadesil benzil dimetil amonyum, dioktadesil dimetil amonyum kullanarak hazırladıkları organobentonitlerle sulu çözeltilerde As(V) ve As(III) giderimini incelemişlerdir. Modifiye edilmeyen bentonitin 0,043 As(V) and 0.036 mg/g As(III) adsorplarken oktadesil benzil dimetil amonyum kullanarak üretilen organobentonitin 0,288 mg/g As(V) ve 0,102 mg/g As(III) adsorpladığı tespit edilmiştir. As(V) ve As(III) adsorpsiyonunun çözelti pH'ına çok bağlı olduğu, diğer iyonların varlığının As(III) adsorpsiyonunu etkilemediği ancak As(V) adsorpsiyonunu oldukça azalttığı gözlenmiştir. Üretilen organobentonitin tekrar kullanılabilirliğinin araştırıldığı deneylerde NaOH çözeltisi kullanıldığında % 30,32 As(V) ve % 14,72 As(III) anyonunun, HCl çözeltisi kullanıldığında ise % 74,61 As(V) ve % 29,44 As(III), anyonunun çözeltiye geçtiği belirlenmiştir [32].

Chitrakar ve diğerleri (2012) hegzadesil piridinyum ile modifiye edilmiş Na-montmorillonit mineralinde perkloratın anyon değiştirme özelliklerini incelemişlerdir. 0,01 mg/dm³ ve 0,10 mg/dm³ derişimli iki çözelti ile yapılan deneylerde, modifiye montmorillonitle perklorat iyonunun hızlı bir şekilde çözeltilerden uzaklaştırıldığı ve 4 saatte dengeye geldiği gözlenmiştir. Çalışmada perklorat konsantrasyonunun, çözelti pH değerinin ve diğer iyonların varlığının etkisinde incelenmiştir. Perklorat adsorpsiyonunun Langmuir izotermi modeline uyduğu, hem asidik hem de bazik çözeltilerde perklorat iyonlarının etkili bir şekilde uzaklaştırıldığı, 0,10, 1,0 ve 2,0 mmol/dm³ derişimli çoklu anyon çözeltilerinde modifiye bentonitin anyon seçiciliği $HPO_4^{2-} < SO_4^{2-} < NO_3^- < ClO_4^-$ şeklinde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu seçiciliğin iyonların artan hidrasyon enerjileriyle ilgili olduğu belirtilmiştir. [33]

Milutinovi-Nikoli ve diğerleri (2014) sulu çözeltilerde $^{99}TcO_4^-$ anyonu olarak bulunan Teknesyum-99 radyoizotopunun farklı koşullarda üretilen organobentonitlere adsorpsiyonunu incelemişlerdir. HDTMA/bentonit oranının üretilen malzemelerin adsorpsiyon kabiliyetine etkisinin araştırıldığı çalışmada, bentonitin KDK değerinin üzerinde HDTMA kullanılarak üretilen malzemelerde ^{99}Tc anyonlarını etkin bir şekilde adsorpladığı gözlenmiştir. KDK değerinin 2 ve 3 katı ile hazırlanan organo-bentonitler deneysel olarak güvenli bir şekilde çalışılabilir aktiviteye sahip $^{99m}TcO_4^-$ anyonlarının tamamını adsorpladığı gözlenmiştir. HDTMA katyonlarının bentonit aratabakası içerisinde yerleşimi adsorpsiyon mekanizmasını etkilemektedir. Adsorpsiyon hızını belirleyen basamakların ve kinetik modelin bilinmesi adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi verebilir [49]. Ayrıca büyük ölçekli adsorpsiyon sisteminin tasarımında maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve etkileşim süresinin yanı sıra adsorpsiyonun gerçekleşme hızının belirlenmesi en önemli faktörlerden biridir [78]. Bu nedenle Milutinovi -Nikoli ve diğerleri (2014) adsorpsiyon hızını belirleyen basamakları ve kinetik modelini belirlemek amacıyla deneysel verilerini çeşitli yüzey tepkimesi ve difüzyon esaslı kinetik modelleri ile test etmişlerdir [49]. Gözenekli malzemeye adsorpsiyon genellikle dört aşamada gerçekleşir: yığın (bulk) difüzyonu, film difüzyonu, intra-partikül difüzyonu ve çözünmüş maddenin yüzeye adsorpsiyonu [79]. Birçok model çözünmüş maddenin yüzeye adsorpsiyonunu adsorpsiyon hızını sınırlayan basamak olarak kabul ederek bu aşamayı kimyasal veya fiziksel etkileşim olabilen yüzey tepkimesi olarak adlandırmaktadır. Yüzey tepkimesi temelli modeller arasında en yaygın olarak kullanılan modeller sanal birinci derece tepkime modeli ve sanal ikinci derece tepkime modelidir. Milutinovi-Nikoli ve diğerleri (2014) sanal birinci derece tepkime modeli, sanal ikinci derece tepkime modeli ve Elovich denklemi ile ikinci derece tepkime modelinin deneysel olarak elde ettikleri adsorpsiyon verilerine uygunluğunu araştırmışlardır. $^{99m}TcO_4^-$ anyonlarının ürettikleri organo-bentonitlere adsorpsiyonunun sanal ikinci derece tepkime modeline uyduğunu ortaya koymuşlardır. Difüzyon modellerini de inceleyen araştırmacılar farklı HDTMA/bentonit oranında üretilen organo-bentonitlerin ^{99}Tc anyonlarını adsorplama davranışı birbirinden ayırt edilebilen üç farklı şekilde gerçekleştiğini belirlemişlerdir. Bu mekanizmalardan ilkinde yerdeğiştirebilen katyonların kısmen HDTMA katyonları ile

yerdeğiştirmesiyle hazırlandığında çok düşük bir adsorpsiyon (ilk yarım saatte %3 civarında) gerçekleşmiştir. İkincisinde tüm yerdeğiştirebilen katyonlar HDTMA katyonları ile yerdeğiştirdiğinde adsorpsiyonda bir artış (yaklaşık %40) olduğu ve adsorpsiyonda etkin mekanizmanın da intrapartikül difüzyon olduğu belirlenmiştir. Üçüncüsünde ise bentonitin KDK değerinin üzerinde (1,5; 2; 3) eklenen HDTMA katyonlarıyla üretilen organo-bentonitlerde ise yükleme miktarına bağlı olarak ⁹⁹Tc anyonlarının tamamını veya tamamına yakını adsorpladığı ve etkin mekanizmanın film difüzyonu olduğu açıklanmıştır [49].

2.2.2 Katyonik kirliliklerin giderimi

Odanel-Craver ve Smith'in (2006) Pb, Cd, Zn ve Hg ağır metallerinin kalsiyum bentonite ve iki farklı organik bileşik ile ürettikleri organo-bentonitlere soğurulmasını inceledikleri çalışmada, organik bileşik türünün, miktarının ve pH'ın soğurulmaya etkisi araştırılmıştır. Pb ve Cd soğurulmasındaki pH ile değişimin, Zn ve Hg soğurulmasına göre daha fazla olduğu gözlenmiştir. Organo-bentonitlerin etkin bir şekilde ağır metalleri sulu çözeltilerden uzaklaştırdığı, artan organik madde miktarı ile Pb, Cd ve Zn metallerinin soğurulmasının azaldığı gözlemlenmiştir. Bu azalmanın nedeni de, metallerin büyük kuvaterner amonyum katyonları ile etkili bir şekilde yer değiştirememesi olarak açıklanmıştır. Hg için ise, pH'a göre değişen türlerin sözkonusu diğer elementlerden farklı yapıda olması nedeniyle, iyon değiştirme yerine iyon paylaşımı mekanizması ile soğurulmanın gerçekleştiği ve bu nedenle soğurulmanın artan organik madde miktarı ile artmış olabileceği belirtilmiştir [36].

Long ve diğerleri (2013) etil amin ile modifiye edilmiş montmorillonitin (Etil-Mt) ve kalsiyum ile doyurulmuş montmorillonitin (Ca-Mt) sezyum adsorpsiyonunu inceleyerek başlangıç çözeltisi pH değeri, etkileşim süresi, başlangıç Cs⁺ konsantrasyonu, sıcaklık ve iyonik şiddetin adsorpsiyon üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Modifiye ürünlerin karkaterizasyonunu FTIR, BET, SEM, EDS ve Zeta potansiyeli analizleri ile gerçekleştirmişlerdir. Deneysel sonuçlar Cs⁺ adsorpsiyonunun pH'a bağlı olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon Langmiur izotermi ile tanımlanmış ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi Ca-Mt ve Etil-Mt için sırasıyla 60,03 mg/g ve 80,27 mg/g olarak tespit edilmiştir. Termodinamik çalışmalar Cs⁺ adsorpsiyonunun kendiliğinden ve egzotermik olarak gerçekleştiğini göstermiştir. Na⁺, K⁺, Ca²⁺ gibi iyonlarının ortamda bulunması durumunda Cs⁺adsorpsiyonunun kısıtlandığı

gözlenmiştir. Çalışmada Cs⁺ katyonunun adsorpsiyon mekanizması incelendiğinde adsorpsiyonun Ca-Mt'te iyon değişimi ve hidroksil gruplarının yüzey kompleksi oluşumu ile Etil-MT de ise kil yapısında bulunan -NH₂ koordinasyonu ve hidroksil gruplarının yüzey kompleksi oluşumu ile gerçekleşebileceği belirtilmiştir. Ayrıca Etil-MT'in yüksek adsorpsiyon kapasitesi ile Cs⁺ uzaklaştırılmasında kullanılmasının yararlı olacağı belirtilmiştir [80].

2.2.3 Organik kirliliklerin giderimi

Wang ve diğerleri (2004) tarafından yürütülen çalışmada kullanılan yüzey aktif bileşiğe bağlı olarak gerçekleşen iyon değişiminin, montmorillonitin gözenek yapısına, yüzey özelliklerine ve adsorpsiyon özelliğine etkisini incelemek için, kalsiyum bentonit tetrametil amonyum klorür ve HDTMA-Br gibi kuvaterner aminlerle modifiye edilerek, boyar madde adsorpsiyonu incelenmiştir. İyon değişim işleminin bentonit içindeki yerdeğiştiren iyonun büyüklüğüne, moleküler yerleşimine ve hidrasyon derecesine bağlı olarak montmorillonitin yüzey alanını ve gözenek yapısını değiştirdiği belirtilmiştir. Ayrıca yüzey özelliklerindeki bu değişimin boyar madde adsorpsiyonunu arttırdığı belirlenmiştir [72].

Yapar ve diğerleri (2005) tarafından fenolün adsorpsiyonuna adsorban derişiminin etkisi, adsorban olarak HDTMA-bentonit kullanılarak incelenmiştir. Eklenen HDTMA⁺ katyonu miktarının bentonitin KDK değerinin % 100'ünden büyük olduğu durumlarda bu katyonunun tamamen adsorplandığını tespit etmişlerdir; bunun nedenini de zincir etkileşiminin HDTMA⁺ katyonunu adsorplanan tabakada tutacak kadar güçlü olmasıyla açıklamışlardır. Daha sonra % 100 KDK miktarına eşdeğer miktarda YAM ile üretilen organo-bentonitle, farklı katı-sıvı oranları kullanılarak yapılan adsorpsiyon deneylerinde fenol adsorpsiyonu miktarının % 5 lerden % 30 değerlerine çıktığı gözlenmiştir; sonuç olarak adsorblayan madde miktarı arttıkça adsorpsiyonda göreceli hızlı bir artış olduğu tespit edilmiştir [63].

Liu ve diğerleri (2008) katyonik YAM'lerdeki alkil zincir yapısının ve derişiminin organo-bentonit üretimine ve fenol adsorpsiyonuna etkisini anlamak için tekli, çiftli ve üçlü alkil zincirleri olan heksadesil trimetil amonyum bromür (HDTMA-Br), dimetil dioktadesil amonyum bromür (DDOA-Br), metil trioktadesil amonyum bromür (MTOA-Br) gibi katyonik YAM'leri kullanarak çeşitli organo-bentonitler üretmişlerdir. Çalışmada artan YAM derişimi ile fenol adsorpsiyonunun arttığı gözlenmiştir; ayrıca alkil

zincirlerinin yapısı dikkate alındığında, üçlü alkil zincirli YAM (MTOA-Br) kullanılarak üretilen organo-bentonit ile fenol adsorpsiyonu, en yüksek değeri almıştır[41].

Mirmohamadsadeghi ve diğerleri (2012) bentoniti doğal hali ile ve hidroklorik asit ile muamele ettirerek saflaştırdıktan sonra % 100 KDK'ne eşdeğer miktarda heksadesil trimetil amonyum bromür ile modifiye ederek doğal, asitle aktiflenmiş ve bunlardan üretilmiş organobentonitlerde fenol adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Asit ile muamele edilen bentonitten Na, Ca, K ve Mn'in uzaklaştığı ve yüzey alanının % 30 arttığı, üretilen modifiye bentonitlerde de asitle muamele edilen bentonitle üretilen organobentonitin yüzey alanının % 40 daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada üretim öncesi asitle muamele edilmesinin simektitin yüzey özelliklerini geliştirdiği belirtilmiştir. Modifikasyonun fenol adsorpsiyonuna etkisini görmek için çeşitli kinetik ve denge deneyleri gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesinin doğal bentonitten 10 kat daha fazla olduğu fenol adsorpsiyonunun hızlı gerçekleştiği ve 30 dakika içinde dengeye ulaştığı belirtilmiştir. Adsorpsiyonun fiziksel, egzotermik olduğu ve Henry ve Freundlich izotermi ile tanımlandığı belirtilmiştir [42].

Fatimah ve Huda (2013) setil trimetil amonyum (CTMA) ekleyerek ürettikleri organo-bentonitlerde toluen adsorpsiyonunu ve CTMA miktarının, kilin KDK değerinin ve CTMA/KDK oranının üretilen organo-bentonitin fizikokimyasal özelliklerine ve toluen adsorplama kabiliyetine etkisini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada CTMA/KDK oranının ürünün fizikokimyasal özellikleri ve adsorpsiyon kapasitesi üzerinde önemli bir etkisi olduğu tespit edilmiştir [43].

Chen ve diğerleri (2014) setil trimetil amonyum (CTMA) ile ürettikleri organo-bentonitlerin kanserojen bir madde olan nitrosamin kirliliklerinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Nitrosodifenilaminin (NDPhA) soğrulma veriminin NDPhA başlangıç derişimine bağlı olarak değişmediği ancak artan organo-bentonit miktarına bağlı olarak verimin arttığı gözlenmiştir. Difenilaminin (DPhA) başlangıç derişiminin ve organo-bentonit miktarının ise DPhA soğrulma verimi üzerinde önemli bir etkisi olduğu tespit edilmiştir [44].

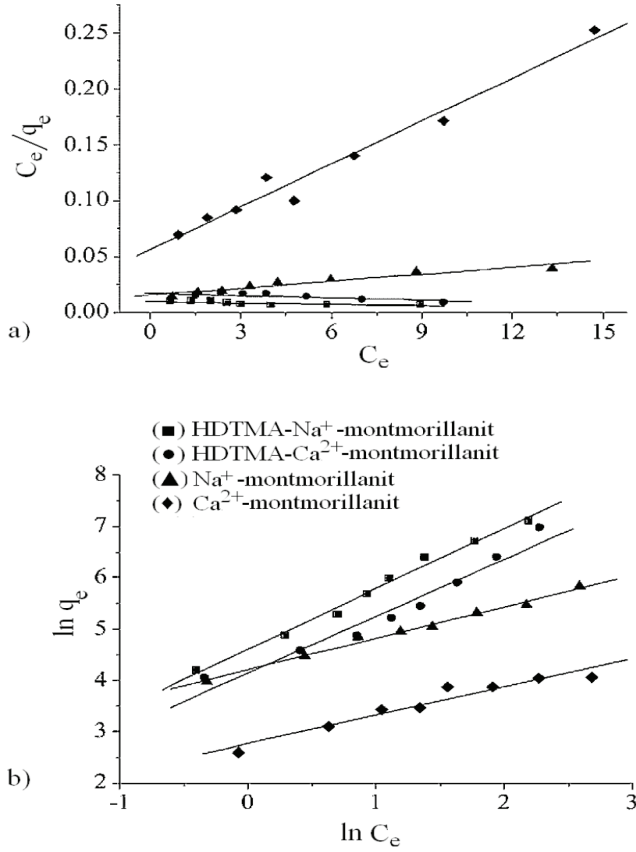
2.2.4 Çeşitli kirliliklerin giderimi

Riebe ve diğerleri (2001) tarafından farklı miktarlarda HDPy⁺ katyonu eklenerek üretilmiş organo-bentonitlerdeki radyoaktif I⁻, TcO₄⁻, Cs⁺ ve Sr²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu

incelenmiştir. Deney sonuçları elektrolit çözeltisinin iyonik şiddeti arttıkça, tutunmanın azaldığını ve eklenen HDPy⁺ katyonu miktarı arttıkça anyonik radyonüklidlerin tutunumu artarken, katyonik radyonüklidlerin tutunumunun azaldığını göstermiştir. Anyonların tutunması, HDPy⁺ katyonunun bentonit bünyesine KDK'nin % 100 miktarından fazla alınması ve/veya HDPy-Cl moleküllerinin bentonit bünyesine alınması sonucu, tanecik yüzey yükünün negatiften pozitive dönüşümü ile açıklanmıştır. Üretilen malzemelerde gözlenen yüksek termal dayanımın, organo-bentonitlerin jeoteknik bariyer olarak nükleer atıkların depolanmasında önemli olduğu belirtilmiştir [81].

Lee ve diğerleri (2002) uygun miktarda katyonik YAM ile kaplanan bentonit yüzeyinin, hem organik hem de inorganik kirliliklerin adsorpsiyonunda kullanılabilirliğini araştırmak için, sodyum bentonite farklı KDK oranlarında HDTMA⁺ ekleyerek, ürettikleri organo-bentonitte Pb ve klorbenzenin adsorpsiyonunu araştırmışlardır; artan HDTMA⁺ miktarı ile klorbenzen adsorpsiyonu artarken, Pb adsorpsiyonunun azaldığı gözlenmiştir. Bu durumun organik madde ve ağır metalin adsorpsiyon mekanizmasındaki farklılıktan kaynaklandığı belirtilmiştir. Klorbenzen aratabakada bulunan organik maddeye tutunurken, organo-bentonitlerde HDTMA⁺ katyonunun girmediği katyon değişim bölgelerine, Pb tutunmakta ve bentonitin kenarlarına bağlanmaktadır. Çalışmada üretilen organo-bentonitlerin, atıkların depolandığı alandaki sızıntı sularındaki Pb derişimine göre, etkin olabileceği belirtilmektedir [82].

Yan ve diğerleri (2007) sodyum ve kalsiyum montmorillonite (Na⁺- ve Ca²⁺-montmorillonit) ve HDTMA⁺ katyonu ile modifiye edilmiş Na⁺- ve Ca²⁺-montmorillonite, fenol ve kurşunun birlikte ve ayrı ayrı adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Şekil 3'deki soğrulma izotermelerinde görüldüğü gibi, q_e adsorplanan fenol miktarı (mmol kg⁻¹) ve C_e denge çözeltisindeki fenol derişimi (mmol L⁻¹) olmak üzere, fenol adsorpsiyonu ham bentonit ve üretilen malzemelerde HDTMA-Na⁺ >HDTMA-Ca²⁺ >Na⁺ >Ca²⁺-montmorillonit sırasıyla gerçekleşmiştir. Ancak, ortamda Pb olduğunda Na⁺- ve Ca²⁺-montmorillonitte fenolün adsorpsiyonu önemli oranda azalırken, kurşunun adsorpsiyonunun fenol varlığından pek etkilenmediği gözlenmiştir. Ayrıca, fenolün HDTMA⁺ eklenerek üretilmiş Na⁺- ve Ca²⁺-montmorillonitte adsorpsiyonuna, ortamdaki kurşun varlığının etkisi çok az olmuştur ve adsorpsiyon miktarı önemli oranda artmıştır [10].



Şekil 3. Fenol soğurulması için Langmuir (a) ve Freundlich (b) denklemleri uyum eğrileri ([10]Yan ve diğerleri, 2007'den uyarlanmıştır)

Shakir ve diğerleri (2011) çalışmalarında setiltrimetramonyum katyonları ile modifiye edilen bentonitleri kullanarak $^{137}\text{Cs(I)}$, $^{60}\text{Co(II)}$ and $^{152+154}\text{Eu(III)}$ katyonik radyonüklitlerinin ve kimyasal olarak zehirli olan kromotrop-2B anyonunun radyoaktif atık sularından uzaklaştırılmasını araştırmışlardır [47]. Modifikasyon elementel analiz, XRD ve FT-IR spektroskopisi yöntemleriyle tespit edilmiştir. Çalışmada bentonit modifikasyonunun organik ve inorganik anyonların ve iyonik olmayan organik maddelerin soğurulmasını önemli ölçüde artırdığı ancak katyonik türlerin sorpsiyonunu oldukça azalttığına değinilmiştir. Ancak bu sorunun kısmi modifikasyonla aşılabileceği vurgulanmıştır. Bu kapsamda öncelikle üretilen organobentonitlerdeki YAM miktarının kromotrop-2B anyonunu ve katyonik radyonüklitleri uzaklaştırma verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bentonit % 78 KDK oranında YAM ile modifiye edildiğinde hem kromotrop-2B anyonunu hem de katyonik radyonüklitleri sulu çözeltiden yeterli düzeyde uzaklaştırdığı tespit edilmiştir. Ayrıca çalışmada denge

izotermeleri incelenmiş kinetik ve termodinamik parametreler belirlenmiştir. Çalışma sonuçları kromotrop-2B anyonunun fiziksel sorpsiyonla, radyonüklitlerin de iyon değişimi ile organobentonite soğurulduğu tespit edilmiştir. Çalışmada, deney koşullarına bağlı olarak organobentonitlerin kromotrop-2B anyonunu % 100 oranında ve radyonüklitleri de > % 99 oranında uzaklaştırdığı gösterilmiştir [47].

Fan ve diğerleri (2014) dodesil sülfobetain kullanarak modifiye ettikleri montmorillonit ninderalinde Cu^{2+} ve metilen mavisinin (MM) ayrı ayrı ve beraber adsorpsiyonunu incelemişlerdir. 25 °C sıcaklıkta ve pH 5 de Cu^{2+} ve MM adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla montmorillonit mineraline 9,5 ve 150,2mg/g olurken üretilen organo-bentonitte bu değerler 10,2 ve 254,0 mg/g'a ulaşmıştır. Modifikasyonun montmorillonitin adsorpsiyon kapasitesini artırdığından üretilen malzemenin MM uzaklaştırılmasında daha yararlı olduğu belirtilmiştir. Dubinin-Radushkevitch (D-R) denklemi Cu^{2+} ve MM'nin modifiye ürüne kimyasal iyon değiştirme tepkimesi ile adsorplandığını göstermiştir. Yapılan adsorpsiyon termodinamiği araştırmalarında tepkimelerin kendiliğinden gelişen endotermik bir süreç olduğunu ortaya koymuştur. Cu^{2+} ve MM'nin bir arada kullanıldığı adsorpsiyon deneylerinde ise rekabetçi bir adsorpsiyonun gerçekleştiği ve modifiye ürünün MM'ye karşı daha fazla ilgi ve seçicilik gösterdiği gözlenmiştir [50].

Li ve diğerleri (2014) yaptıkları çalışmada düşük maliyetli 13 soğurucu malzemede Teknesyum-99 (^{99}Tc), iyot-129 (^{129}I), and sezyum-137 (^{137}Cs) radyoizotoplarının adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Yapılan çalışmada kullanılan iki organokilin TcO_4^- ($\text{Kd} > 1 \times 10^5 \text{ mL/g}$), I^- ($\text{Kd} > 1 \times 10^4 \text{ mL/g}$), ve Cs^+ ($\text{Kd} > 1 \times 10^3 \text{ mL/g}$) radyonüklitlerini büyük miktarda ve büyük kısmını geri dönüşümsüz şekilde adsorpladığı görülmüştür. Aktif karbonun TcO_4^- ($\text{Kd} > 1 \times 10^5 \text{ mL/g}$) ve I^- ($\text{Kd} = 6,9 \times 10^3 \text{ mL/g}$) radyonüklitlerini ve YAM ile modifiye edilen şabazitin TcO_4^- ($\text{Kd} > 2,5 \times 10^4 \text{ mL/g}$) ve Cs^+ ($\text{Kd} > 6,5 \times 10^3 \text{ mL/g}$) etkili bir şekilde adsorpladığı görülürken kullanılan diğer soğurucu malzemelerin ise genelde sadece bir radyonüklidin uzaklaştırılmasında etkili olduğu gözlemlenmiştir [48].

Makale içinde verilen çalışmalar dışında, organobentonitlerin çeşitli kirliliklerin gideriminde kullanılmasına yönelik yapılan diğer bazı çalışmalar da son 5 yıl için Tablo 1'de özetlenmiştir. Bu çalışmalarda, anyonik, katyonik ve organik kirliliklerin ayrı ayrı veya bir arada bulunduğu durumlarda modifiye ürünlerin etkin olabildiğini göstermiştir.

Ancak bu kirliliklerin gideriminde üretim koşullarının önemli rol oynadığı gözlenmiştir. Özellikle anyonik kirliliklerin gideriminde kullanılan YAM miktarının önemli olduğu ve ancak bentonitin KDK değerinin üzerinde

YAM kullanılması durumunda üretilen malzemenin etkin olduğu yapılan çalışmalarda ortaya konmuştur. Bu durum bentonitlerin KDK değerinin üzerinde YAM kullanıldığında yüzey yükünün negatiften pozitive dönüşmesinden ve adsorban ile kirlilik arasında elektrostatik etkileşimin meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. Bu özellikleri ile

kimyasal özellikleri farklı kirliliklerin bir arada bulunduğu atık sularda, kirliliklerin özellikleri göz önüne alınarak kolay bir şekilde üretilen organo-bentonitler kullanılabilir. Çevresel kirliliklerin önlenmesinde oldukça umut verici sonuçların alındığı organo-bentonitlerin kullanımının giderek yaygınlaşacağı düşünülmektedir.

Tablo 1. Organobentonitlerin çeşitli kirliliklerin gideriminde kullanılmasına yönelik yapılan bazı çalışmalar

Malzeme	Organik Bileşik	Amaç	Adsorbe Edilen Malzeme	Yıl	Kaynak
Montmorillonit	Tetrametil amonyum	Üretim, karakterizasyon ve adsorpsiyon	Toluen	2009	[83]
Montmorillonit Kaolin	Tetrametil amonyum	Üretim, karakterizasyon ve adsorpsiyon, adsorpsiyon kinetiği, izotermi ve termodinamik parametrelerinin belirlenmesi	Fe(III), Co(II), Ni(II)	2009	[84]
Bentonite	1,6-diamino hekzan	Üretim, karakterizasyon ve adsorpsiyon, Adsorpsiyon kinetiği, izotermi ve termodinamik parametrelerinin belirlenmesi, deney koşullarının adsorpsiyona etkisi	Reaktif Mavi 19 tekstil boyası	2010	[11]
Bentonit, Hallosit, Kaolin	Hekzadesil trimetil amonyum Br	Üretim, karakterizasyon ve adsorpsiyon	Nitrat	2010	[85]
Bentonit	Oktadesil trimetil amonyum Br	Üretim, karakterizasyon ve adsorpsiyon, deney koşullarının adsorpsiyona etkisi	U(VI)	2010	[86]
Bentonit	Setil trimetil amonyum Br, poliakrilamid	Üretim, karakterizasyon ve adsorpsiyon	Fenol, nitrobenzen, anilin	2010	[87]
Bentonit	Hekzadesil trimetil amonyum Br, poli(etilen glikol) bütül eter	Üretim, karakterizasyon, adsorpsiyon	o-, m- ve p-nitrofenoller	2011	[12]
Montmorillonit	Setil piridinyum Cl, benzetonyum Cl, Hekzadesil trimetil amonyum Cl	Üretim, karakterizasyon, adsorpsiyon, deney koşullarının adsorpsiyona etkisi	Bromat	2011	[88]
Bentonit	Çitosan, hekzadesil trimetil amonyum Br,	Üretim, karakterizasyon, adsorpsiyon, desorpsiyon, yeniden kullanım, farklı deney koşullarının adsorpsiyona etkisi	Boya (Zayıf Asit Skarlet)	2012	[89]
Montmorillonit	Tetrametil amonyum Br, dodesiltrimetil amonyum Br, hekzadesil trimetil amonyum Br	Üretim, karakterizasyon, antibiyotik atıklarının adsorpsiyonu	Tetrasiklin	2012	[90]
Montmorillonit	Hekzadesil trimetil amonyum oktadesilamin, dihidroksietilmetilamonyum	Üretim, karakterizasyon, adsorpsiyon, kinetik, denge ve termodinamik parametrelerin belirlenmesi, deney koşullarının etkisinin belirlenmesi	Amoksilin	2013	[91]
Bentonit	Setil trimetil amonyum Br	Üretim, karakterizasyon, adsorpsiyon	2-mercaptobenzo-thiazole	2013	[92]
Montmorillonit	Gemini yüzey aktif madde	Üretim, karakterizasyon, adsorpsiyon, desorpsiyon, kinetik ve termodinamik parametrelerin belirlenmesi	2-naftol, fenol	2015	[93]
Montmorillonit	Tetrafenilfosfonyum, amiltrifenilfosfonyum	Üretim, karakterizasyon, adsorpsiyon	Aromatik bileşikler	2015	[94]

III. SONUÇLAR

Günlük hayatı etkileyen birçok alanda organo-bentonitlerin kullanımı her geçen gün yaygınlaşmaktadır; organo-bentonitlerle ilgili konulardaki araştırmaların ilerlemesiyle organo-bentonitlerin kullanım alanlarının daha da genişleyeceği ve dünyada ve Türkiye’de mevcut zengin bentonit rezervlerinin, istenen özelliklerde organo-bentonit üretimine kaynak sağlayacağı görülmektedir. Bu çalışmada, organo-bentonitler konusunda incelenen araştırmalar göstermektedir ki:

- Bentonit modifikasyonunda çoğunlukla kullanılan bileşikler kuvaterner amonyum tuzlarıdır.
- Çoğunlukla iyon değiştirme yöntemiyle organo-bentonit üretimi yapılmaktadır.
- Üretilen organo-bentonit malzemelerin yapısı, modern analiz yöntemleri ile incelenebilmektedir.
- Farklı koşullarda üretilen organo-bentonitler farklı katyonik, anyonik ve organik kirliliklerin giderilmesinde yüksek verimle kullanılabilirlerdir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma 33041 numaralı İ.T.Ü. Lisansüstü Tezlerini Destekleme Projesi kapsamında hazırlanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Cheremisinoff, N.P. (2002). Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies, Elsevier Inc., 1-61.
- [2] Donat, R., Akdoğan, A., Erdem, E. ve Cetisli, H. (2005). Thermodynamics of Pb²⁺ and Ni²⁺ adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions. J Colloid Interf Sci, 286, 1, 43-52.
- [3] Busca, G., Berardinelli, S., Resini, C. ve Arrighi, L. (2008). Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments. J Hazard Mater, 160, 265–288.
- [4] Masuda, H., Higashitani, K. ve Yoshida, H. (2006). Powder Technology Handbook, Third Edition CRC Taylor & Francis, 878.
- [5] Lu, S., Pugh, R.J. ve Forssberg, K.S.E. (2005). Interfacial Separation of Particles. In: Studies. In: Interface Science, Möbius, D., Miller, R. (eds.), 20, Series, Elsevier, 97-171.
- [6] Bradbury, M.H. ve Baeyens, B. (1997). A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite

Part II: modelling. J Contam Hydrol, 27, 223-248.

- [7] Bradbury M.H. ve Baeyens, B. (2002). Sorption of Eu on Na- and Ca-montmorillonites: Experimental investigations and modelling with cation exchange and surface complexation. Geochim Cosmochim Acta, 66, 13, 2325–2334.
- [8] Çinku K., Boylu, F., Duman, F. ve Çelik, M.S. (2010). Bentonitlerin zenginleştirme ve soda ile aktivasyonunda sudaki iyon varlığı ve miktarının ürün özellikleri üzerindeki etkisi. İ.Ü. Mühendislik Bilimleri Dergisi, 1, 9 18.
- [9] Yıldız, N., Gönülşen, R. ve Çalimli, A. (2006). Tek ve çift katyonlu organo-bentonitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu. KİBİTED, 1, 2, 93-105.
- [10] Yan L., Shan X., Wen B. ve Zhang S. (2007). Effect of lead on the sorption of phenol onto montmorillonites and organo-montmorillonites. J Colloid Interf Sci, 308, 11–19.
- [11] Gök, O., Özcan, A.S. ve Özcan A. (2010). Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite. Appl Surf Sci, 256, 5439–5443.
- [12] Koyuncu, H., Yıldız, N., Salgın, U., Koroğlu, F. ve Çalimli, A. (2011). Adsorption of o-, m- and p-nitrophenols onto organically modified bentonites. J Hazard Mater, 185, 1332–1339.
- [13] Krishna, B.S., Murty, D.S. R. ve Prakash, B.S.J. (2001). Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate. Appl Clay Sci, 20, 65–71.
- [14] Slade, P.G. ve Gates, W.P. (2004). The swelling of HDTMA smectites as influenced by their preparation and layer charges. Appl Clay Sci, 25, 93-101.
- [15] Karahan, S., Yurdakoç, M., Seki, Y. ve Yurdakoç, K. (2006). Removal of boron from aqueous solution by clays and modified clays. J Colloid Interf Sci, 293, 36–42.
- [16] Park, Y., Ayoko, G.A. ve Frost, R.L. (2011). Application of organoclays for the adsorption of recalcitrant organic molecules from aqueous media. J Colloid Interf Sci, 354, 292–305.
- [17] Yariv, S. ve Cross H. (2002). Organo-clay complexes and interactions, CRC Press, New York.
- [18] Lagaly, G., Ogawa, M. ve Dekany, I. (2006). Clay mineral organic interactions. In: Developments in Clay Science, Handbook of Clay Science, Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly G. (eds.), Elsevier, Amsterdam, 1, 309-377.

- [19] Oruçoğlu, E. ve Hacıyakupoğlu, S. (2010). Organobentonitler ve karakterizasyonlarında kullanılan yöntemler. *KİBİTED*, 1, 4, 21-37.
- [20] Jordan, J.W. (1949). Alteration of the properties of bentonite by reaction with amines. *Mineral Mag*, 28, 598-605.
- [21] Jordan J.W. (1950). Organophilic bentonites II. *J Phys Colloid Chem*, 54, 1196-1208.
- [22] Slabaugh, W.H. ve Culbertson, J.L. (1951). The effect of certain reagents upon the properties of bentonite colloids II organic Amines. *J Phys Chem*, 55 7, 1131-1139.
- [23] Greenland, D.J. ve Quirk, J.P. (1960). Adsorption of 1-n-alkyl-pyridinium bromides by montmorillonite. *Clay Clay Miner*, 9, 484-499.
- [24] Mortimer, J.V. ve Gent, P.L. (1964). The use of organoclays as gas chromatographic stationary phases. *Anal Chem*, 36, 4, 754-756.
- [25] Slabaugh, W.H. (1971). Surface Chemistry of Thermally Decomposed Organo-Montmorillonite Complexes. *Clay Clay Miner*, 19, 201-204.
- [26] Franco, M.A., Gessa, C. ve Cariati F. (1978). Identification of tetramethylammonium ion in methylated NH_4 -bentonite. *Clay Clay Miner*, 26, 1, 73-75.
- [27] Mortland, M.M., Shaobai, S. ve Boyd, S.M. (1986). Clay-organic complexes as adsorbents for phenol and chlorophenols. *Clay Clay Miner*, 34, 5, 581-585.
- [28] Zhang, Z., Sparks, D.L. ve Scrivner N.C. (1993). Sorption and desorption of quaternary amine cations on clays. *Environ Sci Technol*, 27, 1625-1631.
- [29] Choy, J.H., Kwak, S.Y., Han, Y.S. ve Kim, B.W. (1997). New organo-montmorillonite complexes with hydrophobic and hydrophilic functions. *Mater Lett*, 33, 143-147.
- [30] Moraru V.N. (2001). Structure Formation of Alkylammonium Montmorillonites in Organic Media. *Appl Clay Sci*, 19, 11-26.
- [31] Senturk, H.B., Ozdes, D., Gundogdu, A., Duran, C. ve Soylak, M. (2009). Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *J Hazard Mater*, 172, 353-362.
- [32] Su J., Huang H.G., Jin X.Y., Lu X.Q. ve Chen Z.L. (2011). Synthesis; characterization and kinetic of a surfactant-modified bentonite used to remove As(III) and As(V) from aqueous solution. *J Hazard Mater*, 185, 1, 63-70.
- [33] Chitrakar, R., Makita, Y., Hirotsu, T. ve Sonoda, A. (2012). Montmorillonite modified with hexadecylpyridinium chloride as highly efficient anion exchanger for perchlorate ion. *Chem Eng J*, 191, 141-146.
- [34] Krishna, B.S., Murty, D.S. R. ve Prakash, B.S.J. (2000). Thermodynamics of chromium (VI) anionic species sorption onto surfactant-modified montmorillonite clay. *J Colloid Interf Sci*, 229, 230-236.
- [35] Majdan, M., Maryuk, O., Pikus, S., Olszewska, E., Kwiatkowski, R. ve Skrzypek H., (2005). Equilibrium, FTIR, scanning electron microscopy and small wide angle X-ray scattering studies of chromates adsorption on modified bentonite, *J Mol Struct*, 740, 203-211.
- [36] Odanel-Craver, V.A. ve Smith, J.A. (2006). Quaternary ammonium cation loading and pH on heavy metal sorption to Ca bentonite and two organo-bentonites, *J Hazard Mater B*, 137, 1102-1114.
- [37] Atia, A.A., (2008). Adsorption of chromate and molybdate by cetylpyridinium bentonite, *Appl Clay Sci*, 41, 73-84.
- [38] Lee, S.M. ve Tiwari, D. (2012). Organo and inorgano-organomodified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview. *Appl Clay Sci*, 59-60, 84-102.
- [39] Bartelt-Hunt, S.L., Burns, S.E. ve Smith, J.A. (2003). Nonionic organic solute sorption onto two organo-bentonites as a function of organic-carbon content. *J Colloid Interf Sci*, 266, 251-258.
- [40] Moronta, A., (2004). Catalytic and adsorption properties of modified clay surfaces. In: *Interface Science and Technology, Clay Surfaces: Fundamentals and Applications*, Wypych, F. ve Satyanarayana, K.G. (eds.), Elsevier, 1, 321-344.
- [41] Liu, R., Frost, R.L., Martens, W.N. ve Yuan, Y. (2008). Synthesis, characterization of mono, di and tri alkyl surfactant intercalated wyoming montmorillonite for the removal of phenol from aqueous systems. *J Colloid Interf Sci*, 327, 287-294.
- [42] Mirmohamadsadeghi, S., Kaghazchi, T., Soleimani, M. ve Asasian, N. (2012). An efficient method for clay modification and its application for phenol removal, from wastewater. *Appl Clay Sci*, 59-60, 8-12.
- [43] Fatimah, I. ve Huda T. (2013). Preparation of cetyltrimethylammonium intercalated Indonesian montmorillonite for adsorption of toluene. *Appl Clay Sci*, 74, 115-120.

- [44] Chen, C., Zhou, W., Yang, Q., Zhu, L. ve Zhu, L. (2014). Sorption characteristics of nitrosodiphenylamine (NDPhA) and diphenylamine (DPhA) onto organobentonite from aqueous solution. *Chem Eng J*, 240, 487–493.
- [45] Bors, J., Dultz, S. ve Riebe, B. (2000). Organophilic bentonites as adsorbents for radionuclides I. Adsorption of ionic fission products. *Appl Clay Sci*, 16, 1–13.
- [46] Riebe, B., Dultz, S. ve Bunnenberg, C. (2005). Temperature effects on iodine adsorption on organoclay minerals I. influence of pretreatment and adsorption temperature. *Appl Clay Sci*, 28, 9-16.
- [47] Shakir, K., Ghoneimy, H.F., Hennawy, I.T., Elkafrawy, A.F., Beheir, S.G.E. ve Refaat, M. (2011). Simultaneous removal of chromotrope 2B and radionuclides from mixed radioactive process wastewater using organobentonite. *Eur J Chem*, 2, 1, 83-93.
- [48] Li, D., Kaplan, D.I., Knox, A.S., Crapse, K.P. ve Diprete D.P. (2014). Aqueous ⁹⁹Tc, ¹²⁹I and ¹³⁷Cs removal from contaminated groundwater and sediments using highly effective low-cost sorbents. *J Environ Radioactiv*, 136, 56-63.
- [49] Milutinovi -Nikoli , A., Maksin, D., Jovi -Jovi i , N., Mirkovi , M. Stankovi , D., Mojovi , Z. ve Bankovi , P. (2014). Removal of ⁹⁹Tc(VII) by organo-modified bentonite. *Appl Clay Sci*, 95, 294–302.
- [50] Fan, H., Zhou, L., Jiang, X., Huang, Q. ve Lang, W. (2014). Adsorption of Cu²⁺ and methylene blue on dodecyl sulfobetaine surfactant-modified montmorillonite. *Appl Clay Sci*, 95, 150–158.
- [51] He, H., Frost R.L. ve Zhu, J. (2004). Infrared study of HDTMA⁺ intercalated montmorillonite. *Spectrochim Acta A*, 60, 2853–2859.
- [52] Ruiz-Hitzky E. ve Van Meerbeek A., (2006). Clay Mineral– and Organoclay–Polymer Nanocomposite. In: *Developments in Clay Science, Handbook of Clay Science*, Bergaya, F., Theng B. K.G. ve Lagaly G. (eds.), Elsevier, Amsterdam, 1, 583-621.
- [53] Murray, H.H., (2006). *Applied Clay Mineralogy-Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*, *Developments in Clay Science*, Elsevier, Amsterdam, 2, 111-130.
- [54] Park, S.J., Seo, D.I. ve Lee, J.R. (2002). Surface modification of montmorillonite on surface acid–base characteristics of clay and thermal stability of epoxy/clay nanocomposites. *J Colloid Interf Sci*, 251, 160–165.
- [55] Baldassari, S., Komarneni, S., Mariani, E. ve Villa, C. (2006). Microwave versus conventional preparation of organoclays from natural and synthetic clays. *Appl Clay Sci*, 31, 134–141.
- [56] Tasdelen M.A., Kreutzer J. ve Yagci Y. (2010). In situ synthesis of polymer/clay nanocomposites by living and controlled/living polymerization. *Macromol Chem Physic*, 211, No 3, 279–285.
- [57] Paiva L.B., Morales A.R. ve Díaz F.R.V. (2008). Organoclays: Properties, preparation and applications, *Appl Clay Sci*, 42, 8-24.
- [58] Tiwari R.R., Khilar K.C. ve Natarajan U. (2008). Synthesis and characterization of novel organo montmorillonites. *Appl Clay Sci*, 38, 203–208.
- [59] Jankovi , L., Madejová, J., Komadel, P., Johec-Mo ková , D. ve Chodák I. (2011). Characterization of systematically selected organo-montmorillonites for polymer nanocomposites. *Appl Clay Sci*, 51, 438–444.
- [60] Lee, S.Y. ve Kim, S.J. (2002). Delamination behavior of silicate layers by adsorption of cationic surfactants. *J Colloid Interf Sci*, 248, 231–238.
- [61] Dultz, S., Riebe, B. ve Bunnenberg, C. (2005). Temperature effects on iodine adsorption on organoclay minerals II. Structural effects. *Appl Clay Sci*, 28, 17– 30.
- [62] Yu, X., Wei, C., Ke, L., Hu, Y., Xie, X. ve Wu, H. (2010). Development of organovermiculite-based adsorbent for removing anionic dye from aqueous solution. *J Hazard Mater*, 180, 1, 499-507.
- [63] Yapar S., Özbudak V., Dias A. ve Lopes A. (2005). Effect of adsorbent concentration to the adsorption of phenol on hexadecyl trimethyl ammonium-bentonite. *J Hazard Mater*, 121, 1-3, 135–139.
- [64] Erdem A.R. ve Uyanık N. (2009). Mikroalga ile kürleştirilen epoksi nanokompozitlerin polidimetil siloksan ile modifikasyonu. *İTÜ Dergisi/C Fen Bilimleri*, 7, 1, 67-76.
- [65] Majdan, M., Maryuk, O., Gladysz-Plaska, A., Pikus, S. ve Kwiatkowski, R. (2008). Spektral characteristics of the bentonite loaded with benzyldimethyloctadecyl-ammonium chloride, hexadecyltrimethyl-ammonium bromide and dimethyldiocta-decylammonium bromide. *J Mol Struct*, 874, 101–107.
- [66] Feng, X., Hu, G., Meng, X., Ding, Y., Zhang, S. ve Yang, M. (2009). Influence of ethanol addition on the modification of montmorillonite by hexadecyl trimethylammonium bromide. *Appl Clay Sci*, 45, 239–243.

- [67] Akçay, M. (2006). Characterization and adsorption properties of tetrabutylammonium montmorillonite (TBAM) Clay: Thermodynamic and kinetic calculations. *J Colloid Interf Sci*, 296, 16–21.
- [68] Kozak, M. ve Domka, L. (2004). Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite. *J Phys Chem Solids*, 65, 441–445.
- [69] Yüzer, H., Sarıoğlu, Ş., Koral, M., Doğan, H., Çelik, M.S. ve Karahan, S. (2007). Reşadiye bentonitinden solvent bazlı bentonit üretim prosesinin geliştirilmesi. XIII. Kil Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Isparta, 195-202, 12-14 Eylül.
- [70] Yapar, S. (2009). Physicochemical Study of microwave-synthesized organoclays, *Colloid Surface A*, 345, 75–81.
- [71] Behnken J. ve Riebe B. (2008). Anion selectivity of organo-bentonites. *App Geochem*, 23, 2746–2752.
- [72] Wang, C., Juang, L., Lee, C., Hsu, T., Lee, J. ve Chao, H., (2004). Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite. *J Colloid Interf Sci*, 280, 27–35.
- [73] Lee, S.Y., Cho, W.J., Kim, K.J., Ahn, J.H. ve Lee, M. (2005). Interaction between cationic surfactants and montmorillonites under nonequilibrium condition. *J Colloid Interf Sci*, 284, 667–673.
- [74] Bors, J., Patzko, A. ve Dekany, I. (2001). Adsorption behavior of radioiodides in hexadecylpyridinium–humate complexes. *Appl Clay Sci*, 19, 27–37.
- [75] Özcan, A., Ömeroğlu, Ç., Erdoğan, Y. ve Özcan, A.S. (2007). Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. *J Hazard Mater*, 140 173–179.
- [76] Oral, A., Tasdelen, M.A., Demirel, A.L. ve Yagci, Y. (2009). Poly(cyclohexene oxide)/clay nanocomposites by photoinitiated cationic polymerization via activated monomer mechanism. *J Polym Sci A1*, 47, 20, 5328-5335.
- [77] Ghiaci, M., Kalbasi, R.J., Khani, H., Abbaspur, A. ve Shariatmadari, H. (2004). Free-energy of adsorption of a cationic surfactant onto Na-bentonite (Iran): Inspection of adsorption layer by X-Ray spectroscopy. *J Cheml Thermodyn*, 36, 707–713.
- [78] Ho, Y.S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *J Hazard Mater*, B136, 681–689.
- [79] Kuo, C.Y., Wu, C.H. ve Wu, J.Y. (2008). Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters. *J Colloid Interf Sci*, 327, 308–315.
- [80] Long, H., Wu, P., Zhu, N. (2013). Evaluation of Cs⁺ removal from aqueous solution by adsorption on ethylamine-modified montmorillonite, *Chem Eng J*, 225, 237-244.
- [81] Riebe B., Bors, J. ve Dultz, S. (2001). Retardation capacity of organophilic bentonite for anionic fission products. *J Contam Hydrol*, 47, 255–264.
- [82] Lee, J., Choi, J. ve Park, J. (2002). Simultaneous sorption of lead and chlorobenzene by organo-bentonite. *Chemosphere*, 49, 1309–1315.
- [83] Vidal, N.C., Volzone, C. (2009), Analysis of tetramethylammonium–montmorillonite and retention of toluene from aqueous solution, *Appl Clay Sci*, 45, 4, 227-231.
- [84] Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S., (2009). Calcined tetrabutylammonium kaolinite and montmorillonite and adsorption of Fe(II), Co(II) and Ni(II) from solution, *Appl Clay Sci*, 46, 2, 216-221.
- [85] Xi, Y., Mallavarapu, M., Naidu, R., (2010) Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption, *Appl Clay Sci*, 48, 1-2, 92-96.
- [86] Majdan, M.,Pikus, S., Gajowiak, A.,Sternik, D., Zięba, E., Uranium sorption on bentonite modified by octadecyltrimethylammonium bromide, *J Hazard Mater*, 184, 1-3. 662-670.
- [87] Zhu, R., Wang, T., Zhu, J., Ge, F., Yuan, P., He, H. (2010) Structural and sorptive characteristics of the cetyltrimethylammonium and polyacrylamide modified bentonite, *Chem Eng J*, 160, 1, 220-225.
- [88] Chitrakar, R., Makita, Y., Sonoda, A., Hirotsu, T. (2011). Adsorption of trace levels of bromate from aqueous solution by organo-montmorillonite, *Appl Clay Sci*, 51, 3, 375-379.
- [89] Guo, J., Chen, S., Liu, L., Li, B., Yang, P., Zhang, L., Feng, Y., (2012). Adsorption of dye from wastewater using chitosan–CTAB modified bentonites, *J Colloid Interf Sci*, 382, 1, 61–66.
- [90] Liu, N., Wang, M.X., Liu, M.M., F., Liu, Weng, L., Koopal, L.K.,Tan, W.F., (2012). Sorption of tetracycline on organo-montmorillonites, *J Hazard Mater*, 225-226, 28-35.
- [91] Zha, S., Zhou, Y., Jin, X., Chen, Z., (2013). The removal of amoxicillin from wastewater using organobentonite, *Journal of Environmental Management*, 129, 569–576.
- [92] Jing, P., Hou, M., Zhao, P., Tang, X., Wan, H., (2013).

Adsorption of 2-mercaptobenzothiazole from aqueous solution by organo-bentonite, *Journal of Environmental Sciences*, 25, 6, 1139–1144.

- [93] Yang, S., Gao, M., Luo, Z., Yang, Q. (2015). The characterization of organo-montmorillonite modified with a novel aromatic-containing gemini surfactant and its comparative adsorption for 2-naphthol and phenol,

Chemical Engineering Journal, 268, 125–134.

- [94] Kameda, T., Shimamori, S., Yoshioka, T., (2015). Equilibrium studies of the uptake of aromatic compounds from an aqueous solution by montmorillonite modified with tetraphenylphosphonium and amyltriphenylphosphonium, *Journal of Alloys and Compounds*, 625, 8–12.