

**ASİT AKTİFLEŞTİRİLMİŞ BENTONİT (ÜNYE)
NUMELERİNDEKİ ASİDİK MERKEZLERİNİN TEŞHİSİ
IDENTIFICATION OF THE ACIDIC SITES ON ACID
ACTIVATED BENTONITE (UNYE) SAMPLES**

Bülent ÇAĞLAR^{1*}, Beytullah AFŞİN², Osman ÇUBUK¹, Ahmet TABAK³,
Erdal EREN⁴, Sevil PORİKLİ⁵

¹Erzincan Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Erzincan

²Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Samsun

³Rize Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Rize

⁴Bilecik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Bilecik

⁵Erzincan Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Erzincan

Geliş Tarihi: 9 Nisan 2010

Kabul Tarihi: 23 Haziran 2010

ÖZET

Tutunmuş piridin türlerine ait 1540 cm⁻¹'deki ve 1450 ve 1610-1605 cm⁻¹'deki piklerin şiddetleri esas alınarak asitle aktifleştirilmiş bentonit numunelerinin Brønsted asitlikleri 6A->8A->4A->2A->10A-bentonit biçiminde verilmiştir. Saf bentonitin yüzey alanı asitle aktifleştirme ile artmış ve 4A-bentonitte en yüksek değere ulaşmıştır. Tüm bentonit numunelerine piridin tutunmasının akabinde yüzey alanlarının azalması mikro- ve mezogözenek girişlerinin tutunan piridin molekülleri tarafından kapatılmasıyla ilişkilidir. Saf bentonitin DTA eğrisinde tutunan suyun ve tabakalar arası katyona bağlı suyun uzaklaşmasından doğan 99 ve 166 °C merkezli iki endotermik pik tespit edilmiştir. Buna ilaveten numunelerde H-bağlı piridin moleküllerinin uzaklaşmasından kaynaklanan endotermik DTA pikleri yaklaşık 200 °C'de ve Brønsted merkezlerine bağlı piridin moleküllerine ait endotermik pikleri ise yaklaşık 300 °C'de gözlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Bentonit, Brønsted ve Lewis asitliği, piridin, ATR.

ABSTRACT

Based on the intensive peaks at 1540 cm⁻¹ and 1450 and 1610-1605 cm⁻¹ of adsorbed pyridine species, the Brønsted acidities of the samples are given as 6A->8A->4A->2A->10A bentonite. The surface area reached a

* Sorumlu Yazar: bcaglar@erzincan.edu.tr

maximum for 4A-bentonite. The surface area decrease following the adsorption of pyridine is related to the micro- and mesoporous blocked by the adsorbed pyridine molecules. Two endothermic peaks arising from removal of bound and interlayer water species were determined at 99 and 166 °C in the pure bentonite. In addition, the H-bonded pyridines gave rise to the endothermic DTA peaks approximately at 200 °C whereas the Brønsted bonded pyridine resulted in endothermic peaks approximately at 910°C.

Key Words: Bentonite, Brønsted and Lewis acidities, pyridine, ATR.

1. GİRİŞ

Ülkemizin yer üstü ve yer altı kaynaklarının önemli bir bölümünü teşkil eden kil ve kil minerallerinin yeterince işlenmemesi ülkemiz için ciddi ekonomik kayıplar doğuran önemli bir konudur. Yüksek kalitede ve istenilen özellikte kil minerallerinin üretimi için asitle aktifleştirme, organo-kil hazırlama, araya-girdirme, işleme (Sütunlama), kalsinasyon ve katyon değiştirme gibi birtakım işlemler kullanılmaktadır (Noyan v.d., 2007; Koh ve Dixon, 2001; Çağlar v.d., 2007; Kurian ve Sugunan, 2005; Hutson v.d., 1999; Çağlar v.d., 2009). Ağartma toprağı olarak tanınan asitle aktifleştirilmiş killer bilinen sınıai kullanım alanlarına ek olarak bilimsel araştırmalarda seçici tutucu, katalizör, katalizör desteğı olarak ve killerin farklılandırılması işleminde kullanılmaktadır (Chitnis ve Sarma, 1997; Tanabe ve Hölderich, 1999; Varma, 2002). İstenilen yüzey özelliklerine, gözenekliliğe ve dolayısıyla tutma kapasitesine sahip killer başta H₂SO₄ ve HCl gibi mineral asitleri kullanılarak kuru veya yaş asitle aktifleştirme işlemi sayesinde üretilmektedir (Heyding v.d., 1960; Önal ve Sarıkaya, 2007). Asitle aktifleştirmede ana amaç kilin tabakalı kristal yapısını bozmadan arzulan özellikteki yapıya erişmektir. Bu sebepten dolayı asit/kil oranı, sıcaklık, asidin cinsi, asit derişimi, aktifleştirme işleminin türü ve süresi, kilin cinsi ve fiziksel özellikleri ve yıkama suyunun miktarı uygun aktifleştirmeyi gerçekleştirmede dikkat edilmesi gereken önemli hususlardır.

Katyon değiştirilmiş, asitle aktifleştirilmiş ve sütunlanmış smektit kil mineralleri sentetik ve sınıai organik reaksiyonları katalizleyebilme yeteneğindedirler (Varma, 2002; Tanabe ve Hölderich, 1999). Katalitik aktiflik reaksiyon mekanizmalarına

katkıda bulunan hem Brønsted hem de Lewis asit merkezleriyle açıklanabilir. Brønsted asit merkezleri başlıca iç tabaka bölgesi ile Lewis asit merkezleri ise kil kenar yüzeyleri ile ilişkilidir. Değiştirilebilir katyonları kuşatan kürelerdeki su molekülleri metal katyonunun kutuplama derecesine bağlı olarak proton vericidir ve Brønsted asidi olarak davranır. Buna ilaveten killerde tetrahedral tabakada yer alan Si-O-Si bağlarının kırılması ile ortaya çıkan yüzey silanol grupları da (Si-OH) Brønsted asit merkezlerine katkıda bulunur. Lewis asit merkezleri çoğunlukla kristal kenarlarındaki metal atomlarıyla ilişkili olmakla birlikte, oktahedral tabakada Al^{3+} ve Mg^{2+} katyonunun ve tetrahedral tabakada da Si^{4+} ile Al^{3+} ve Fe^{3+} katyonlarının eş-biçimli yer değiştirilmesi ile de ilişkilidir. Tabakalar arası boşlukta bulunan oksijen düzlemlerinin oksijenleri de elektron çifti verici yani Lewis bazı olarak davranır. Kil minerallerindeki asit merkezlerinin tür ve miktarını hızlı bir şekilde belirlemede Hammett asit indikatör tekniği, n-bütül amin geri titrasyon tekniği ve sikloheksilamin, n-bütülamin ve piridin gibi türlerin tutunma geometrilerinin IR tekniği ile incelenmesi esas alınabilir (Benesi, 1956; Benesi, 1957; Melo v.d., 2000; Tabak ve Afşin, 2001; Alemdaroğlu v.d., 2003).

Bu çalışmada asitle aktifleştirme ile modifiye edilmiş Ünye bentonit numunelerinin Brønsted ve Lewis asit özellikleri piridin tutunması sağlanarak ATR (seyreltilmiş toplam yansıma), termik analiz (TG ve DTA) ve yüzey alanı ölçüm teknikleri ile incelenmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

Deneyisel çalışmalarda kullanılan bentonit Ordu ilinin Ünye ilçesinden sağlandı. Asitle aktifleştirilmiş bentonitlerin hazırlanmasında H_2SO_4 çözeltisi (Merck, % 98), tutunma deneylerinde piridin (Fluka, % 99), kullanıldı.

Çalışmada ilk olarak Ordu/Ünye yöresi bentoniti 0,1 M 100 ml $CaCl_2$ çözeltisi ile beherde oda sıcaklığında 24 saat karıştırılarak ve süzüntüye $AgNO_3$ testi uygulanmak suretiyle eş-iyonlu hale dönüştürüldü. Daha sonra eş-iyonlu hale getirilen bentonit ile H_2SO_4 /kil oranları 2/10, 4/10, 6/10, 8/10 ve 10/10 olacak şekilde asit/kil süspansiyonları hazırlandı. Bunlar sırasıyla 2A-, 4A-, 6A-, 8A-

ve 10A-bentonit olarak adlandırıldı. Bu süspansiyonlar etüvde 150 °C'de 3,5 saat kurutuldu. Sıcak kuru numunelerin üzerine 50 ml saf su eklenerek karıştırıldı. Süzütünün pH'sı 3,5-4,0 aralığında olacak şekilde yıkanıp süzülerek elde edilen ürünler 80 °C'de kurutuldu (Alemdaroğlu v.d., 2003). Son olarak her biri 0,01 g olan asitle aktifleştirilmiş bentonit numuneleri üzerine 5 ml piridin ilave edilerek basınçlı kapta 120 °C'de 4 saat piridin buharına maruz bırakılmak suretiyle piridin tutunması gerçekleştirildi. Ayrıca bu numuneler aynı sıcaklıkta 1 saat daha kurutularak yüzeye zayıf bağlanmış piridin türleri uzaklaştırıldı (Reedy v.d., 2007).

Ham ve asitle aktifleştirilmiş bentonit numunelerinin x-ışını toz kırınım desenleri $\lambda=1,54050 \text{ \AA}$ dalga boylu Cu K α /40 kV/40 mA RIGAKU 2200 difraktometresi ile alındı. Numunelerin elementel analizi Rigaku marka Rh anotlu x-ışını tüpüne sahip ZSX 100e dalgaboy ayırmalı x-ışını flüoresans spektrometresi (WDXRF) sistemi ve Rigaku SQX software paket programı kullanılarak yapıldı. Ölçüm esnasındaki numunelerde oluşabilecek hasarları aza indirmek için Rh anotlu x-ışını tüpü ile numuneler 50 kV ve 50 mA değerlerinde uyarıldı. Piridin tutturulmuş bentonit numunelerinin termik analiz eğrileri elde edilirken PRIS Diamond marka TG/DTA termik analiz cihazı kullanıldı. Numunelerin termik analiz eğrileri 10 °C/dak ısıtma hızında, 5-10 mg numune Pt kroze içerisine konularak hava atmosferinde, 20-700 °C aralığında sinterleşmiş $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ referansına karşı alındı. Yine piridin tutturulmuş bentonit numunelerinin ATR spektrumları KBr ile disk hazırlanmaksızın vakum altında Bruker Vertex 80V spektrometresiyle 1700-1350 cm^{-1} aralığında kaydedildi. Ham, aktifleştirilmiş ve piridin tutturulmuş kil numunelerinin yüzey alanları ise Quanta Chromosorb yüzey analizörü ile ölçüldü. Yüzey alanı % 30 N₂ ve % 70 He bileşiminde hazırlanmış bir gaz karışımı kullanılarak, termal iletkenliğin ölçülmesi yoluyla ve BET eşitliği referans alınarak belirlendi.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Ham ve aktifleştirilmiş bentonitlerin PXRD, yüzey alanı ve WDXRF verileri

Kuru yöntemle H₂SO₄ kullanılarak farklı asit/kil oranlarında aktifleştirilen Ünye bentonit numunelerinin x-ışını toz kırınım verileri, yüzey alanları ve pridin tutturulmuş yüzey alanları Tablo 1.'de gösterilmiştir. Ham Ünye bentonitinin x-ışını toz kırınım deseninde 15,33 Å'de gelen montmorilonitin d₀₀₁ kırınım piki 2A- ve 4A-bentonitte zayıflamış halde sırasıyla 15,80 ve 13,90 Å'de gözlenmiştir. Bu temel pik 6A-bentonit ve daha yüksek asit/kil oranlarında asitle aktifleştirilmiş bentonitlerde ise tamamen kaybolmuştur. Bu olay z eksen boyunca genişleyebilen tabakalı kil yapısının çökmesinden ötürü vuku bulmuştur.

Aktifleştirilmiş bentonitlerin yüzey alanları incelendiğinde ham bentonitin 35 m²g⁻¹lık yüzey alanı 2A-bentonit için yaklaşık 3 kat artarak 102 m²g⁻¹a çıkmıştır. Bu durum tabakalar arasına ve oktahedral boşluklara yerleşen protonların yol açtığı mikrogözenek sayısındaki artışla ve özellikle oktahedral tabakadan ayrılan metal katyonların oluşturduğu mezogözenek sayısındaki artışla açıklanabilir (Rodriguez v.d., 1994; Christidis v.d., 1997; Melo v.d., 2000; Flessner v.d., 2001; Önal ve Sarıkaya 2007; Noyan v.d., 2007). Artan asit miktarıyla 4A-bentonitte yüzey alanı maksimum değere ulaşarak 145 m²g⁻¹ olmuştur. X-ışını kırınım tekniği ile desteklendiği gibi 4A-bentonit numunesinin oktahedral tabakasındaki Al³⁺ merkez atomları oktahedral yapıyı çökertmeden uzaklaştırılabilmektedir. Oktahedral tabakada böylelikle oluşturulan boşluklar mezogözenek sayısını daha da artırır. Buna ilaveten tabakalar arasına ve diğer boşluklara yerleşen Al³⁺ katyonları ve protonlar 4A-bentonitteki mikrogözenek sayısını artırarak yüzey alanının artmasını sağlamıştır. Fakat 6A-bentonitte asidin etkisiyle oktahedral tabakanın bozulmaya yüz tutmasından ve gözenekliliğin değişmesinden ötürü yüzey alanı 115 m²g⁻¹a düşmüştür. Benzer eğilim 8A- ve 10-bentonitte de devam etmiş ve artan asit/kil oranıyla yüzey alanı daha da azalarak sırasıyla 105 ve 100 m²g⁻¹a gerilemiştir. Asitle aktifleştirilmiş killere tutunmuş piridin türleri ise mikrogözenek girişlerini tıkamak suretiyle yüzey alanlarının dikkate değer bir şekilde azalmasına sebep olmuştur.

Tablo 1. Numunelerin temel boşluk (d_{001}), piridin tutturulmadan önce ve sonraki yüzey alan değerleri

Numune	d_{001} (Å)	Yüzey Alanı (m^2g^{-1})	Piridin Tutturulmuş Yüzey Alanı (m^2g^{-1})
Saf	15,33	$35,0 \pm 1,1$	$22,0 \pm 0,7$
2A-bent	15,80	$102,0 \pm 3,1$	$78,0 \pm 2,3$
4A-bent	13,90	$145,0 \pm 4,4$	$119,0 \pm 3,6$
6A-bent	-	$115,0 \pm 3,4$	$82,0 \pm 2,5$
8A-bent	-	$100,0 \pm 3,0$	$59,0 \pm 1,8$
10A-bent	-	$113,0 \pm 3,4$	$90,0 \pm 2,7$

Numunelerin WDXRF ile elde edilen elementel analiz verileri Tablo 2.'de gösterilmiştir.

Tablo 2. Numunelerin WDXRF analiz verileri (%)

Numune	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ti ₂ O	Yanıcı Madde
Saf	54,7	21,2	2,16	1,81	5,02	0,185	1,61	0,196	12,9
2A-bent	58	11,4	1,3	0,993	2,22	0,0648	1,36	0,207	21,7
4A-bent	59,3	8,89	1,06	1,42	1,56	0,0341	1,46	0,215	22,2
6A-bent	61,7	5,47	0,519	1,43	1,02	0,0596	1,25	0,144	19
8A-bent	67,2	3,18	0,268	1,42	0,384	0,0209	1,35	0,0927	17,9
10A-bent	71,6	1,49	0,0264	1,39	0,304	0,0179	1,32	0,0832	20,7

Elementel analiz verileri incelendiğinde asitle aktifleştirme neticesinde tabakalar arasında bulunan Na⁺ ve Ca⁺ sökülebilir katyonların H⁺ iyonları ile yer değiştirmesinden ötürü CaO ve Na₂O miktarlarının azaldığı tespit edilmiştir. Buna ilaveten yine asidin etkisiyle gerek oktahedral kristal örgünün kenarlarında bulunan Al, Mg ve Fe atomlarının gerekse oktahedral merkezlerde yer alan Al, Mg ve Fe atomlarının ve ayrıca tetrahedral tabakada yer alan Al atomlarının örgüyü terk etmesinden ötürü Al₂O₃, MgO ve Fe₂O₃ miktarlarında bariz azalmalar gözlenmiştir. (Madejova v.d., 1998a; Madejova v.d., 1998b; Madejova, 2003; Önal ve Sarıkaya, 2007). X-ışınları verilerinden 4A-bentonit sonrasında oktahedral yapının

tamamen çöktüğü tespit edilmesine rağmen elementel analiz verilerinden ise 6A-bentonit ve daha yüksek asit/kil oranındaki aktifleştirilmiş bentonitlerde az olan daha düşük koordinasyonlu Al atomlarının halen var olduğu belirlenmiştir (Madejova v.d., 1998a).

3.2. Piridin tutturulmuş bentonitlerin ATR spektrumlarının değerlendirilmesi

Ham ve asitle aktifleştirilmiş bentonit numunelerine tutunmuş piridin moleküllerinin 1700-1350 cm^{-1} aralığındaki ATR spektrumları Şekil 1.'de gösterilmiştir.

Piridin tutunmuş ham bentonitin ATR spektrumunda 1635, 1595, 1540, 1488 ve 1442 cm^{-1} 'de pikler gözlenmiştir. 1595 ve 1442 cm^{-1} 'deki pikler H-bağlı piridine ait iken, 1540 cm^{-1} 'deki pikin yok denecek kadar zayıf şiddette oluşu ve 1635 cm^{-1} ile 1488 cm^{-1} 'deki piklerin varlığı ise Lewis merkezlerine koordine olmuş piridin ve H-bağlı piridin türlerinden kaynaklandığını göstermektedir. Brønsted asit merkezlerinin varlığını gösteren 1540 cm^{-1} deki pikin şiddeti temel alındığında, ham bentonitte Brønsted merkezlerinin çok az sayıda olduğu sonucuna varılabilir. Ham Ünye bentonit Ca-bentonit olduğundan, alkali ve toprak alkali metal değiştirilmiş bentonit numunelerinde katyonların koordine suyu kutuplama etkisi düşünüldüğünde Brønsted merkezlerine rastlanmaması veya yok denecek kadar çok az sayıda olması beklenen bir durumdur (Jankovich ve Komadel, 2003).

2A-bentonite piridin tutunması sonucunda 1636 ve 1542 cm^{-1} 'de görülen kuvvetli pikler piridin molekülünün Brønsted merkezlerinde protonlanmasından, 1456 cm^{-1} 'deki omuz şeklindeki zayıf pik ise piridin molekülünün Lewis merkezlerine koordine olmasından kaynaklanmaktadır. 1490 cm^{-1} 'de gelen şiddetli pik hem Brønsted hem de Lewis merkezleriyle piridinin etkileşmesinin bir sonucudur. 2A-bentonitte asil Lewis asit merkezlerinin belirleyicisi olan 1456 cm^{-1} 'deki pikin hafif şiddette, Brønsted asit merkezlerinin belirleyicisi olan 1542 ve 1636 cm^{-1} 'deki piklerin şiddetli ve 1490 cm^{-1} 'deki pikin ise çok şiddetli olması bu pikin de büyük oranda Brønsted merkezlerine piridinin tutunmasından kaynaklandığını göstermektedir. Bunlara ilaveten H-bağlı piridin sebebiyle 1595 ve 1441 cm^{-1} 'de pikler gözlenmiştir. 2A-bentonitte asidin etkisiyle oluşan hidroksi biçimsiz silikadan ötürü ve serbest protonların tabakalar

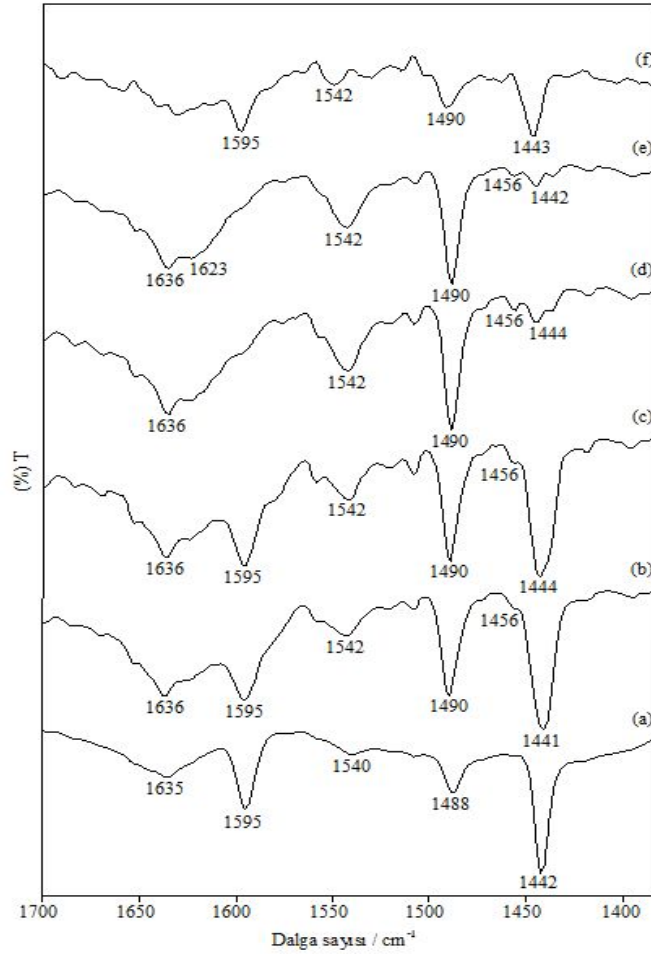
arası katyonları uzaklaştırarak yerine geçmesi sebebiyle ve oktahedral tabakadaki metallerin uzaklaştırılmasından dolayı Brønsted asit merkezlerinin Lewis asit merkezlerine nispeten çok daha etkili olduğu görülmektedir.

4A-bentonite piridin tutunması esnasında gözlenen 1636, 1542 cm^{-1} 'deki pikler Brønsted asit merkezlerinde protonlanan piridin türlerine aittir. Piridinin Lewis asit merkezleri ile etkileştiğini gösteren 1456 cm^{-1} 'deki pikin 2A bentonite nispeten az da olsa şiddet kazanması, 4A-bentonitteki Lewis merkezleri sayısının 2A-bentonittekenden fazla olduğunu gösterir. Ayrıca 1595 ve 1444 cm^{-1} 'de H-bağlı piridinden kaynaklanan pikler mevcuttur. 2A-bentonitte 1441 cm^{-1} 'de gelen pikin 4A-bentonitte de 1444 cm^{-1} 'de gözlenmesi Lewis asit merkezleri sayısının az da olsa arttığını göstermektedir. 4A-bentonitte 1542 cm^{-1} 'deki pikin 2A-bentonite nispeten hafif de olsa şiddet kazanması ise Brønsted asit merkezleri sayısındaki artışa işaret etmektedir. 4A bentonitteki gerek Lewis gerekse Brønsted asit merkezleri sayısının 2A-bentonite göre yüksek olması artan asit miktarı ile hidroksi biçimsiz silika oluşumunun ve serbest proton miktarının arttığını ve de oktahedral tabakadan daha çok miktarda Al atomlarının uzaklaştırıldığını göstermektedir. Bu atomların uzaklaşması ile oktahedral tabakanın kenarlarında daha çok sayıda Al atomu kalmakta ve bu atomlar Lewis merkezleri olarak davranmaktadır.

Piridin-6A-bentonit numunesinin ATR spektrumunda en belirgin olarak gözlenen ve H-bağlı piridinden kaynaklanan 1595 ve 1444 cm^{-1} 'deki pikler yok denecek kadar zayıflamıştır. Buna karşılık piridinin Brønsted asit merkezlerinde protonlanmasından kaynaklanan 1636, 1490 ve 1542 cm^{-1} 'deki pikler kuvvetlenmiştir. Böylelikle 6A-bentonitte Brønsted asit merkezlerinin ağırlıklı olduğu görülmektedir. Bu durum artan asit miktarı ile artık oktahedral tabakanın tamamıyla bozulduğunu ve serbest protonların sayısının arttığını ve fazla miktarda hidroksi biçimsiz silika oluştuğunu göstermektedir (Madejova, v.d., 1998a).

8A-bentonite piridin tutunması sonrasında 6A-bentonitte olduğu gibi 1636, 1542 ve 1490 cm^{-1} 'deki piklerin mevcudiyeti Brønsted asit merkezlerinin aktifliğinin daha fazla olması ile açıklanabilir. 6A-bentonitte olduğu gibi H-bağlı piridinden

kaynaklanan 1595 ve 1442 cm^{-1} 'deki pikler yok denecek kadar zayıf şiddettedir. Brønsted asit merkezlerine piridin türlerinin tutunmasından kaynaklanan 1542 cm^{-1} 'deki pik 8A-bentonitte 6A-bentonite nispeten daha zayıf şiddettedir.



Şekil 1. Ham ve asitle aktifleştirilmiş bentonit numunelerine tutunmuş piridin moleküllerinin 1700-1350 cm^{-1} aralığındaki ATR spektrumları

Piridin-10A-bentonit numunesinin ATR spektrumunda ise H-bağlı piridinden kaynaklanan ve 1595 ve 1443 cm^{-1} 'de gözlenen pikler yine şiddet kazanmıştır. Bu durum tetrahedral tabaka kenarlarında yer alan düşük koordinasyonlu ve OH içeren Al atomlarının varlığını

akla getirmektedir. Piridinin Lewis merkezlerine tutunmasından kaynaklanan 1456 cm^{-1} 'deki pikin şiddetinin bu molekülün Brønsted merkezleriyle etkileşmesinden kaynaklanan 1542 cm^{-1} 'deki pikin şiddetine bağlı oranının yüksek olması da bu düşüncüyü desteklemektedir. Ayrıca 1636 , 1542 ve 1490 cm^{-1} 'de gözlenen pikler Brønsted asit merkezlerini teyit edicidir.

ATR verilerine göre asitle aktifleştirilmiş killerin Brønsted asitliği $6A > 8A > 4A > 2A > 10A$ sırasını izlemektedir. Lewis asit merkezlerinin en fazla sayıda olduğu aktifleştirilmiş kilin ise $4A$ -bentonit olduğu anlaşılmaktadır.

3.3. Piridin tutturulmuş bentonitlerin termik analizlerinin değerlendirilmesi

Piridin tutturulmuş ham ve aktifleştirilmiş bentonitlerin termik analiz eğrileri Şekil 2.'de ve verileri Tablo 3.'de gösterilmiştir. TG eğrisinde $30-98\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında adsorbe suyun uzaklaşmasına karşılık gelen % $3,47$ 'lik kütle azalması DTA eğrisinde $39\text{ }^{\circ}\text{C}$ maksimumlu endotermik pik olarak gözlenmiştir. TG eğrisinde $101-242\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında % $8,00$ 'lik kütle kaybı katyona koordine su ile bu sulara ve diğer merkezlere H-bağlı piridinin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Bu uzaklaşma DTA'da $181\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de endotermik pik şeklindedir. Buna ilaveten TG eğrisinde $243-357\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığındaki % $2,3$ 'lük kütle kaybı DTA'da $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de endotermik pik şeklindedir. Bu kütle kaybı ise Brønsted asit merkezlerine bağlı piridinin uzaklaşmasından ileri gelmektedir. Ayrıca kilin dehidroksilasyonundan kaynaklanan $367-691\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığındaki % $5,29$ 'luk kütle kaybı, DTA'da $621\text{ }^{\circ}\text{C}$ merkezli endotermik pik şeklindedir (Çağlar v.d., 2009).

Piridin tutturulmuş $2A$ -bentonitin termik analiz verileri incelendiğinde TG eğrisinde $30-134\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında % $7,07$ 'lik kütle kaybı DTA eğrisinde $39\text{ }^{\circ}\text{C}$ maksimumlu endotermik pik şeklinde adsorbe suyun uzaklaşmasındandır. TG eğrisinde $141-239\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında % $1,94$ 'lük kütle kaybı H-bağlı piridinin uzaklaşmasından kaynaklanırken, $243-384\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığındaki % $3,32$ 'lik kütle kaybı ise çoğunlukla Brønsted asit merkezlerine bağlı piridinin ve az miktarda Lewis asit merkezlerine bağlı piridinin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Bu farklı iki basamakta uzaklaşan piridin DTA'da sırasıyla

202 ve 303 °C maksimumlu olmak üzere iki endotermik pik vermektedir. 2A-bentonit ile ham bentonitin termik analiz eğrileri karşılaştırıldığında ham bentonitte 101-242 °C aralığında % 8,00'lik kütle kaybı varken, 2A-bentonitte ise 141-239 °C aralığında % 1,94'lük kütle kaybı gözlenmektedir. Bu durum ham bentonitte tabakalar arası katyona bağlı su ile beraber H-bağlı piridin uzaklaşması neticesinde % 8,00'lik gibi 2A-bentonite nispeten fazla bir kütle kaybı olmuştur. 2A-bentonitte aktifleştirme işleminde asidin etkisiyle tabakalar arasındaki katyonların ve bu katyonlara bağlı suyun uzaklaştırılmasından ötürü bu aktif killerde tabakalar arası su bulunmaktadır. Bu sebeple aktif killerde bu sıcaklık aralıklarında uzaklaşan madde H-bağlı piridin iken, ham bentonitte ise tabakalar arası katyona koordine su ile birlikte H-bağlı piridindir. Buna ilaveten 2A-bentonittin TG eğrisinde 243-384 °C aralığında (DTA_{max}:303 °C) Brønsted merkezlerine bağlı piridin uzaklaşmasına karşılık gelen % 3,32'lik bir kütle kaybı varken, saf bentonitte ise 243-357 °C aralığında (DTA_{max}:300 °C) % 2,43'lük bir kütle kaybı gözlenmiştir. Bu durum asidin etkisiyle artan Brønsted merkezlerine bağlı piridin miktarının artmasındandır (Jankovich ve Komadel, 2003).

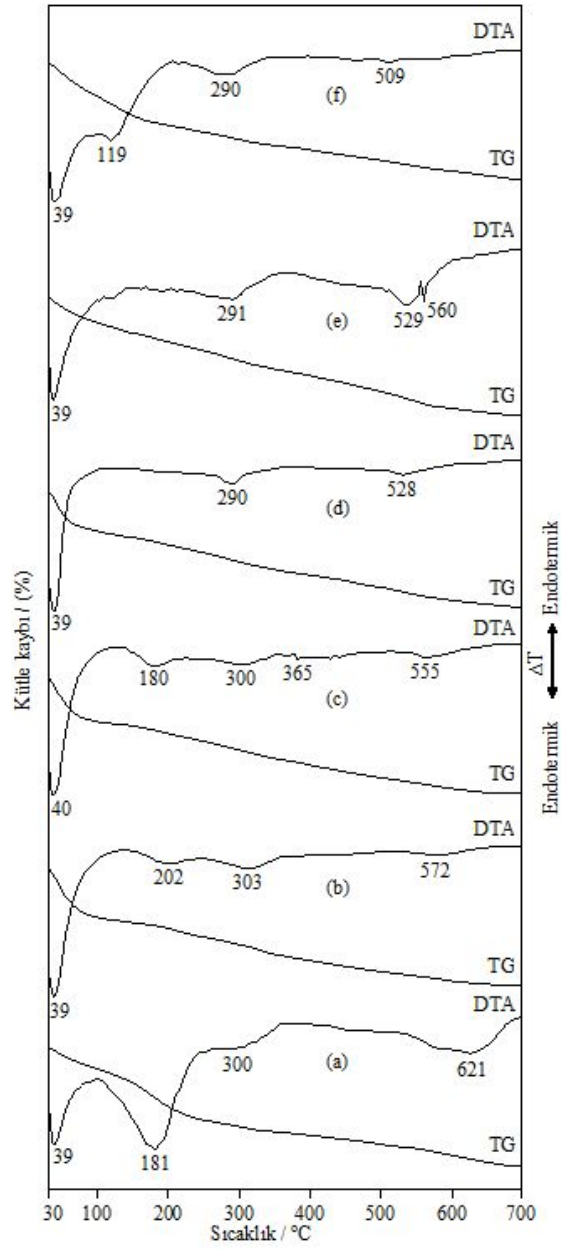
4A-bentonit-piridin TG eğrisinde adsorbe suyun uzaklaşması ile 30-124 °C aralığında % 4,49'lük kütle kaybı ve DTA eğrisinde 40 °C maksimumlu endotermik pik gözlenmiştir. Buna ilaveten H-bağlı piridin uzaklaşmasından doğan TG eğrisinde 129-220 °C aralığında % 2,01'lik kütle kaybı ile beraber DTA'da 180 °C maksimumlu endotermik pik gözlenirken, Brønsted merkezlerine ve azda olsa Lewis merkezlerine bağlı piridin uzaklaşmasından kaynaklanan TG eğrisinde 220-385 °C aralığında % 4,02'lik kütle kaybı, DTA eğrisinde sırasıyla 300 ve 365 °C merkezli iki endotermik pik şeklindedir. Artan asit miktarı ile Brønsted merkezlerine bağlı piridin miktarı artmaktadır. Ayrıca 390-675 °C aralığında % 1,98'lik kütle kaybı dehidroksilasyondan kaynaklanmaktadır.

Piridin tutturulmuş 6A-bentonitin TG eğrisinde 30-103 °C aralığında adsorbe suyun uzaklaşmasından kaynaklanan % 7,00'lik kütle kaybı DTA'da 39 °C maksimumlu endotermik pik olarak gözlenmiştir. 163-359 °C aralığında Brønsted merkezlerine bağlı piridin uzaklaşmasından kaynaklanan % 6,30'lük kütle kaybı,

DTA'da 290°C'de endotermik maksimumludur. 6A-bentonitte önceki bentonitlerden farklı olarak piridin başlıca Brønsted merkezlerine bağlanmış ve termik analiz eğrisinde de 290 °C maksimumlu olarak uzaklaşmıştır. 6A-bentonitin ATR spektrumunda gözlenildiği üzere 1444 cm⁻¹'deki H-bağlı piridin pikinin minimum olması ile termik analiz eğrisinde H-bağlı piridine ait bir kütle kaybı olmaması uyumludur. 1542 cm⁻¹'deki Brønsted merkezlerine bağlı piridin pikinin diğer bentonitlere nispeten fazla şiddetli oluşu ve ayrıca termik analizde uzaklaşan piridin miktarının fazla olması Brønsted merkez aktifliğini teyit etmektedir. Ayrıca 393-615 °C aralığında % 5,10'luk kütle kaybı dehidroksilasyondan kaynaklanmaktadır.

Tablo 3. Piridin tutturulmuş ham ve aktifleştirilmiş bentonitlerin termik analiz verileri

Yüzey	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%)	DTA _{max.} (°C)
Ham bent-py	30-98	3,47	39
	101-242	8,00	181
	243-357	2,30	300
	367-691	5,29	621
2A-bent-py	30-134	7,07	39
	141-239	1,94	202
	243-384	3,32	303
	499-671	1,96	572
4A-bent-py	30-124	4,89	40
	129-220	2,01	180
	220-385	4,02	300
	390-675	1,98	555
6A-bent-py	30-103	7,00	39
	163-359	6,30	290
	393-615	5,10	528
8A-bent-py	30-148	4,64	39
	168-356	5,26	291
	364-681	6,00	529-560
10A-bent-py	30-88	3,46	39
	91-203	3,75	119
	206-369	2,51	290
	372-690	3,73	509



Şekil 2. Piridin tutturulmuş ham ve aktifleştirilmiş bentonitlerin termik analiz eğrileri

8A-bentonitin termik analiz eğrisinde adsorbe suyun uzaklaşmasından kaynaklanan TG'de 30-148 °C aralığında % 4,64'lük kütle kaybı DTA'da 39 °C merkezli endotermik pik şeklindedir. 8A-bentonitte 6A-bentonitte olduğu gibi H-bağlı piridinden kaynaklanan kütle kaybı veya DTA'sında endotermik pike rastlanmamıştır. Yine 8A-bentonitin TG eğrisinde Brønsted merkezlerine bağlı piridinün uzaklaşmasından kaynaklanan 168-356 °C aralığında % 5,26'lık kütle kaybı DTA eğrisinde 291 °C maksimumlu endotermik pik şeklindedir. 8A-bentonitin ATR spektrumunda 1444 cm⁻¹'deki pikin yok denecek kadar az olması ve 1542 cm⁻¹'deki pikin varlığı termik analizi desteklemektedir. Ayrıca TG eğrisinde 364-681 °C aralığında dehidroksilasyondan kaynaklanan % 6,00'lık kütle kaybı, DTA'da 529 °C'de ve 560°C'de keskin endotermik pik şeklindedir.

10A-bentonitin termik analiz eğilerinde 30-88 °C aralığında % 3,46'lık adsorbe sudan kaynaklanan kütle kaybı gözlenmiştir. TG eğrisinde 91-203 °C aralığında % 3,75'lik kütle kaybı DTA'da 119 °C'de endotermik pik şeklindedir. Bu kütle kaybı ise tetrahedral tabaka kenarlarında yer alan ve düşük koordinasyonlu ve OH içeren Al atomlarının OH kısmına H-bağlı bağlı piridinden ötürüdür. Brønsted merkezlerine bağlı piridin ise 206-369°C aralığında % 2,51'lik kütle kaybı ile DTA'da 290 °C'de maksimumludur. Ayrıca dehidroksilasyondan kaynaklanan 3,73'lük kütle kaybı ise 372-690 °C aralığında ve DTA'da 509 °C maksimumludur.

Asitle aktifleştirilmiş bentonit numunelerin Brønsted merkezlerine bağlı piridinlerinin miktarlarına bakıldığında 6A>8A>4A>2A>10A şeklinde azaldığı belirlenmiştir. Bu durum ATR spektrumlarında gözlenen sıralama ile uyum içerisindedir. Lewis merkezleri ise 4A-bentonitte diğerlerine nispeten çok oluşu 365°C'deki keskin pik ile açıklanabilir ve ATR spektrumları ile uyumludur.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Asitle aktifleştirilmiş killerde genel olarak artan asit miktarı ile Brønsted asit merkezleri baskın hale gelmektedir. Brønsted asitliği hem serbest asitten, hem tabakalar arası suyun ayrışmasından, hem de tetrahedral tabaklardaki Si-O-Si bağlarının kırılması ile oluşan

yüzey silanol (Si-OH) gruplarından kaynaklanır. Özellikle 6A-bentonit Brønsted asit merkezleri mevcudiyeti bakımından en zengin kildir ve asitle aktifleştirilmiş killerin Brønsted asitliğinin 6A> 8A> 4A> 2A>10A şeklinde azaldığı belirlenmiştir. Lewis asit merkezleri ise asidin etkisiyle oktahedral merkezlerden uzaklaşarak iç tabaka boşluğuna yerleşen su bağlamamış Fe²⁺, Mg²⁺ ve Al³⁺ katyonlarından ve asit ve ısının etkisiyle oktahedral tabaka kenarlarında kalan Al³⁺, Mg²⁺ ve Fe³⁺ ve tetrahedral tabakada yer alan Al atomlarından kaynaklanmaktadır. Özellikle oktahedral tabakadaki katyonların uzaklaştırıldığı 4A-bentonitin Lewis asit merkezlerinin en fazla sayıda olduğu aktifleştirilmiş kil olduğu anlaşılmaktadır. Böylelikle gerek tutunma gerekse kataliz olayı için istenilen özelliklerde aktifleştirilmiş killer elde etmede seçilecek asit konsantrasyonunun önemli olduğu ortaya konmuştur. Ayrıca uygulanacak aktifleştirme işleminin türü, sıcaklık ve zaman gibi değişkenler de çalışılarak aktif killerin yüzey asitliği incelenebilir.

KAYNAKLAR

- Alemdaroğlu, T., Akkuş, G., Önal, M., Sarıkaya, Y. (2003). Investigation of the Surface Acidity of a Bentonite Modified by Acid Activation and Thermal Treatment. *Turk. J. Chem.*, 27, 675-681.
- Benesi, H.A. (1956). Acidity of Catalyst Surfaces I. Acid Strength from Colors of Adsorbed Indicators. *J. Phys. Chem.*, 78, 5490-5494.
- Benesi, H.A. (1957). Acidity of Catalyst Surfaces II. Amine Titration Using Hammett Indicators. *J. Phys. Chem.*, 61, 970-973.
- Cağlar, B., Afsin, B., Tabak, A. (2007). Benzamide Species Retained by DMSO Composites at a Kaolinite Surface. *J. Therm. Anal. Cal.*, 87, 429-432.
- Cağlar, B., Afsin, B., Tabak, A., and Eren, E. (2009). Characterization of Cation Exchanged Bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG and BET measurement Investigation of. *Chemical Engineering Journal*, 149, 242-248.
- Chitnis, S.R., Sharma, M.M. (1997). Industrial Applications of Acid-Treated Clays as Catalyst. *React. Funct. Polym.*, 32, 93-115.
- Christidis, G.E., Scott, P.W., Dunham, A.C. (1997). Acid Activation and Bleaching Capacity of Bentonites from the Islands of Milos and Chios, Aegean, Greece. *Appl. Clay Sci.*, 12, 329-347.

- Flessner, U., Jones, D.J., Roziere, J., Zajac, J., Storaro, L., Lenarda, M., Pavan, M., Lopez, A.J., Castellon, E.R., Trombetta, M., Busca, G. (2001). A Study of the Surface Acidity of Acid-Treated Montmorillonite Clay Catalyst. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 168, 247-256.
- Heyding, R.D., Ironside, R., Norris, A.R., ve Prysiazniuk, R.Y. (1960). Acid Activation of Montmorillonite. *Can. J. Chem.*, 38, 1003-1016.
- Hutson, N.D., Hoekstra, M.J., Yang, R.T. (1999). Control of Microporosity of Al₂O₃-Pillared Clays: Effect of pH, Calcination Temperature and Clay Cation Exchange Capacity. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 28, 447-459.
- Jankovich, L., Komadel, P. (2003). Metal Cation-Exchanged Montmorillonite Catalyzed Protection of Aromatic Aldehydes with Ac₂O. *J. Catal.*, 218, 227-233.
- Koh, S.M., Dixon, J.B. (2001). Preparation and Application of Organo-Minerals as Sorbents of Phenol, Benzene and Toluene. *App. Clay Sci.*, 18, 111-122.
- Kurian, M., Sugunan, S. (2005). Characterization of the Acid-Base Properties of Pillared Montmorillonites. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 83, 25-34.
- Madejova, J., Bujdak, J., Janek, M., Komadel, P. (1998a). Comparative FT-IR Study of Structural Modifications During Acid Treatment of Dioctahedral Smectites and Hectorite. *Spectrochim. Acta Part A*, 54, 1397-1406.
- Madejova, J., Arvaiova, B., Komadel, P. (1998b). FTIR Spectroscopic Characterization of Thermally Treated Cu²⁺, Cd²⁺ and Li²⁺ Montmorillonites. *Spectrochim. Acta Part A*, 55, 2467-2476.
- Madejova, J. (2003). FTIR Techniques in Clay Mineral Studies. *Vibrational Spectros.*, 31, 1-10.
- Melo, D.M.A., Ruiz, J.A.C., Melo, M.A.F., Sobrinho, E.V., Schmall, M. (2000). Preparation and Characterization of Terbium Palygorskite Clay as Acid Catalyst. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 38, 345-349.
- Noyan, H., Önal, M., Sarıkaya, Y. (2007). The Effect of Sulphuric Acid Activation on the Crystallinity, Surface Area, Porosity, Surface Acidity, and Bleaching Power of a Bentonite. *Food Chem.*, 105, 156-163.
- Önal, M., Sarıkaya, Y., Alemdaroğlu, T., Bozdoğan, İ., 2002. The Effect of Acid Activation on Some Physicochemical Properties of a Bentonite. *Turk. J. Chem.*, 26, 409-416.
- Reedy, C.R., Nagendrappa, G., Prakash, B.S.J. (2007). Surface Acidity Study of Mⁿ⁺-Montmorillonite Clay Catalysts by FT-IR Spectroscopy: Correlation with Esterification Activity. *Catal. Commun.*, 8, 241-246.

- Rodriguez, M.A.V., Barrios, M.S., Gonzalez, J.D.L., Munoz, M.A.B. (1994). Acid Activation of a Ferrous Saponite (Griffithite): Physico-Chemical Characterization and Surface Area of the Products Obtained. *Clays Clay Miner.*, 42, 724-730.
- Tabak, A., Afsin, B. (2001). Firmly Adsorbed Ammonia and Pyridine Species at Activated Kaolinite Surfaces. *Ads. Sci. Technol.*, 18, 673-679.
- Tanabe, K., Hölderich, W. (1999). Industrial Application of Solid Acid-Base Catalysts. *Appl. Catal. A: General*, 181, 399-434.
- Varma, R.S. (2002). Clay and Clay-Supported Reagents in Organic Synthesis. *Tetrahedron*, 58, 1235-1255.
