

*B. Ersoy, C. Demir & M.S. Çelik*

## Klinoptilolit HTAB Adsorpsiyonuna Farklı Katyon Formlarının Ve Farklı Değerlikli Tuzların Etkisi

B. Ersoy  
Afyon Kocatepe Üniversitesi AFYON

C. Demir  
Karadeniz Teknik Üniversitesi TRABZON

M.S. Çelik  
İstanbul Teknik Üniversitesi İSTANBUL

**ÖZET :** Bu çalışmada doğal halde ve Na-, K- ve Ca-Klin. gibi farklı homokatyonik formlarda hazırlanan Gördes klinoptiloliti ile Kuaterner amin grubu bir yüzey aktif madde (yam) olan HTAB'm (Hegzadesil trimetil amonyum ,bromür) adsorplanmasına çalışılmış ve ayrıca doğal klinoptilolit HTAB adsorpsiyonu üzerine farklı değerlikli metal tuzlarının etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre homokatyonik forma dönüştürülen klinoptiloliti ile doğal klinoptilolit HTAB adsorpsiyon kapasiteleri arasında önemli bir fark görülmemiştir. Ancak potasyum formuna dönüştürülen klinoptilolit adsorpsiyon kapasitesinin diğerlerine göre biraz daha düşük olduğu tesbit edilmiştir. Sıvı içerisinde  $Na^+$ ,  $Ca^{+2}$  ve  $Al^{+3}$  gibi farklı değerlikli metal katyonlarının bulunması belirli bir konsantrasyondan sonra, klinoptilolit HTAB adsorpsiyon kapasitesini bir miktar düşürmektedir.

**ABSTRACT :** In this study, the effect of different cationic forms of clinoptilolite obtained from Gördes region on the adsorption behavior of HTAB used as a cationic surface active agent onto clinoptilolite was investigated. In addition, the effect of salts with different valencies on the uptake of HTAB onto clinoptilolite was investigated. Our results indicate that there is no significant difference between the adsorption capacity of HTAB adsorbed onto natural clinoptilolite and those adsorbed onto the other clinoptilolites in various cationic forms, i.e. Ca-, Na- and K-Clinoptilolite. But the HTAB adsorption capacity of K-Clinoptilolite appears to be slightly lower than that of others. The adsorption capacity of natural clinoptilolite is little reduced when there are multivalent salts of relatively high concentrations in the solution.

### 1. GİRİŞ

Günümüzde bir çok alanda ticari önemi gittikçe artan endüstriyel bir hammadde olan klinoptilolit kimyasal bileşenler açısından kil mineralleri ile hemen hemen aynı olmasına karşılık fiziksel özellikler ve kristal yapı bakımından önemli iki farklılık arz etmektedir. Bunlardan biri üç boyutlu kristal yapısının bir parçasını teşkil eden ve klinoptilolit adsorban özelliğini artıran iki boyutlu ve düzenli yapıdaki kanal (boşluk) sistemlerinin olması ki bu boşlukların yapı içerisindeki toplam hacmi yaklaşık %34'dür (Breck, 1974) ve bir diğeri de bu kanallara yerleşmiş olan, yüksek iyon değiştirme kabiliyetine sahip  $Na^+$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $K^+$  ve  $Mg^{+2}$  gibi katyonların bulunmasıdır. Esasen kil

minerallerinin hemen hemen tamamında iyon değiştirme özelliğine sahip bu tip katyonlar bulunmaktadır. Ancak bunların miktarı kaolinit, vermikulit ve bentonit gibi tabakalı yapıdaki kil minerallerinde genelde tabakalar arası boşluklar ve tabaka kenarları ile sınırlı iken feldspat ve kuvars gibi iç boyutlu yoğun ağ yapılı silikatlarda ise genelde tane cidarları ile sınırlıdır (Grim, 1968). Bu sebeple klinoptilolit iyon değiştirme kapasitesi kil minerallerine oranla birkaç kat daha fazladır (Harland, 1994). Bu durum ise diğer kil minerallerine oranla kullanım alanı açısından avantaj sağlamaktadır.

Breck (1974)'e göre birim hücre formülü  $Na_6((AlO_2)_6(SiO_2)_{30}) \cdot 24H_2O$  olan doğal

klinoptilolit, başta çevre kirliliğinin kontrolünde olmak üzere enerji sektöründe, tarım ve hayvancılıkta ve diğer bir çok endüstride kullanım imkanı bulunmaktadır (Ersoy, 2000). Klinoptilolit doğal haldeki bu kullanımının haricinde yüzeyinin çeşitli organik katyonlarla muamele edilmesinden sonra da, özellikle çevre kirliliğinin kontrolünde yeni bir takım kullanım alanları doğmaktadır. Bunlardan bazıları şunlardır; sıvılardaki kromat ( $CrO_4^{2-}$ ), selenat ( $SeO_4^{2-}$ ) ve sülfat ( $SO_4^{2-}$ ) gibi inorganik tür anyonik kirleticilerin tutulması (Haggerty and Bowman, 1994), benzen ( $C_6H_6$ ), toluen ( $C_6H_5CH_3$ ), ksilen ( $C_8H_{10}$ ) ve anilin ( $C_6H_5NH_2$ ) gibi non-iyonik organik kirleticilerin adsorplanması (Neel, 1992, Ersoy, 2000).

Bu çalışmanın amacı HTAB ile gerçekleştirilecek klinoptilolit yüzey modifikasyonunda, diğer bir ifadeyle HTAB adsorpsiyonunda Jarklı katyonik formların ve farklı değerlikli tuzların etkilerini incelemektir.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 2.1. Malzeme

Çalışmalarda kullanılan klinoptilolit numuneleri Manisa Gördes yöresine ait olup İNCAL A.Ş.'den temin edilmiştir. Numuneler yaklaşık %92 oranında klinoptilolit içermekte olup diğer kısımlar smektit, kristobalit ve mika'dan oluşmaktadır. Yüzey modifikasyonu için kuaterner amin grubu katyonik bir yam olan  $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3$  formülündeki HTAB (Sigma, %99), adsorpsiyon çalışmaları ve katyon formlarının hazırlanmasında ise analitik saflıkta  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (Merck, 1000 ppm'lik standart çözelti halinde), KCl (Fluka), NaCl (Fluka),  $MgCl_2 \cdot 2H_2O$  (Fluka) ve  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  (Fluka) kullanılmıştır.

### 2.2. Mineralojik, kimyasal ve birim hücre analizleri

Doğal klinoptilolit mineralojik analizi "Rigaku RİNT 2000" marka XRD cihazı ile  $CuK_\alpha$  radyasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Doğal halde ve diğer katyon formlarındaki klinoptilolit numunelerinin kimyasal analizleri "Rigaku X-2000" marka XRF cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık %92 oranında klinoptilolit içeren numunelerin birim hücredeki atom miktarları %8'lik hata payı ile yaklaşık olarak hesapla bulunmuştur bu konudaki detaylı bilgiler Ersoy(2000)'un doktora tezinde verilmiştir.

### 2.3. Homokatyonik formların hazırlanması

1 lt 1 M NaCl, KCl, ve  $CaCl_2$  çözeltileri hazırlandı. Her biri ayrı bir behere konup üzerlerine 100'er gr klinoptilolit (-80  $\mu m$  boyutlu) ilave edildi ve 60 °C'de 7 gün boyunca karıştırıldı. Sonra bol saf su ile yıkanıp süzildükten sonra etüvde 60 °C'de kurutuldu. Böylece homokatyonik (aynı tür katyon içeren) formdaki. Na-Klinoptilolit, K-Klinoptilolit ve Ca-Klinoptilolit numuneleri hazırlandı.

### 2.4. Adsorpsiyon

Doğal halde ve diğer katyon formlarında hazırlanmış ve bilyalı değirmende öğütülerek %80'ı -80 mikron boyutuna getirilmiş numuneler ile HTAB adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi. Numuneler %5 katı/sıvı oranında (1gr) ayarlanarak 50 ml'lik plastik şişelere yerleştirildikten sonra üzerlerine,  $5 \times 10^{-2}$  M stok HTAB çözeltisinden farklı konsantrasyonlarda türetilmiş olan 20 mi HTAB çözeltileri ilave edildi ve 400d/d'da 2 saat titreşimli karıştırıcıda kıvamlandırıldı. Sonra santrifüj ile katı-sıvı ayırımı yapıldı ve berrak kısımdan yeteri kadar çözelti alınarak volumetrik yöntem ile HTAB analizi gerçekleştirildi.

Adsorpsiyon çalışmalarının diğer kısmında doşfal klinoptilolit HTAB adsorpsiyonu üzerine  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , NaCl, ve  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  gibi metal tuzlarının etkilerini incelemek için ilk önce bu tuzların  $5 \times 10^{-2}$  M'lık stok çözeltileri hazırlandı. Sonra bu stok çözeltilerinden farklı konsantrasyonlarda tuz çözeltileri türetildi ve 50 ml'lik plastik şişelere kondu ve bunların içerisine de  $1.5 \times 10^{-2}$  M sabit konsantrasyonda olacak şekilde HTAB çözeltileri ilave edildi. Hacmi 20 mi olan bu çözelti, içerisinde -80 mikron boyutlu 1 gr klinoptilolit bulunan 50 ml'lik plastik şişelere kondu ve 2 saat süreyle titreşimli karıştırıcıda kıvamlandırıldı. Santrifüjle katı-sıvı ayırımından sonra berrak kısımdan çözelti (alıkot) alınıp volumetrik yöntem ile HTAB analizi yapıldı.

### 2.5. Volumetrik yöntem ile HTAB analizi'

Yöntemin esas çözelti içerisinde katyonik yapıdaki kuaterner amin bileşiklerinin titrant olarak kullanılan anyonik yapıdaki sodyum dodesil sülfat ( $C_{12}H_{25}NaO_4S$ , Fluka) ile titre edilerek -dönüm noktasına kadar harcanan titrant hacminden çözeltideki amin bileşiği miktarının bulunmasıdır (Çelik,1982). Bu işlem renk tayinine göre yapılmakta olup amin ile SDS arasında oluşan kompleks kloroform ile çözünebilmekte ve ilave

edilen endikatör sayesinde de renk vermektedir. Endikatör çözeltisi hazırlamak için de disülfm mavisini (Fluka), dimidyum bromür (Sığma), etanol (Aksın\* Kimya) ve sülfürik asit (AS kimya) kullanılmıştır.

### 3. SONUÇLARIN İRDELENMESİ

#### 3.1. Na, Ca ve Kformuna dönüştürülen klinoptilolit ile HTAB adsorpsiyonu

Diğer bir çok kil mineralinde olduğu gibi HTAB'ın klinoptilolit üzerine adsorpsiyonunda da en önemli iki mekanizmadan biri kation değiştirme, diğeri ise yüzeye adsorbe olmuş HTAB'ın apolar kısmını teşkil eden hidrokarbon zincirleri arasındaki hidrofobik etkileşim mekanizmasıdır (Chen et al., 1998, Patzko and Dekany, 1993, Lee et al., 1993, Sullivan, 1998, Ersoy, 2000) . Literatürdeki çalışmalardan da bilindiği üzere klinoptilolitin bünyesinde varolan kation tipi, kation değiştirme mekanizmasını doğrudan etkileyen bir parametredir. Her bir kationun yapıdaki yerleşim yeri, elektronegatifliği, koordinasyon sayısı, dipol momenti, iyon çapı vb. özelliklerine bağlı olarak diğer bir inorganik veya organik kationla iyon değiştirme kapasitesi ve ayrıca gaz halindeki CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> vb. moleküllerle olan etkileşimleri farklıdır (Jama and Yücel, 1990, Ackley and Yang, 1991, Kurama, 1994, Sirkecioğlu et al. 1995, Sirkecioğlu, 1993, Grim, 1968). Bu farklılıkta özellikle organik kation halindeki adsorbatlar için molekülün düz veya dallanmış zincirli olması da büyük önem taşımaktadır (Barrer et al., 1967).

Bu bilgilere dayanarak Na-Klinoptilolit, Ca-Klinoptilolit ve K-Klinoptilolit formuna dönüştürülen klinoptilolitlerin ilk önce kimyasal analizleri (Çizelge 1) ve birim hücre analizleri (Çizelge 2) yapılmış ve daha sonra ise adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Şekil 1). Çizelge 2 deki birim hücre analizlerinden de görüldüğü gibi doğal haldeki klinoptilolitin Si/Al oranı ile Na, Ca ve K formlarındaki klinoptilolitlerin Si/Al oranları arasında kation formlarına uygun olarak farklı değerler elde edilmiştir. Bu durum homokationik formların istenilen şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir.

Şekil 1 deki adsorpsiyon izotermi arasında önemli bir farklılık görülmemektedir. Düşük konsantrasyonlarda yani yaklaşık  $3.5 \times 10^{-3}$  M

civarındaki denge konsantrasyonuna kadar olan kısımda iyon değiştirme mekanizması ile gerçekleşen adsorpsiyon sözkonusu iken, bu konsantrasyondan sonra meydana gelen adsorpsiyon ağırlıklı olarak hidrofobik etkileşim mekanizması ve daha az oranda da elektrostatik etkileşim mekanizması ile gerçekleşmektedir. Yukarıda ifade edilen bu konsantrasyon ( $3.5 \times 10^{-3}$  M) değeri adsorpsiyon işlemleri sırasında HTA<sup>+</sup> (R-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>, R:C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>) ile yer değiştirerek klinoptilolit yüzeyinden çözeltiye geçen kationların ICP cihazında analizlerinin yaptırılması sonucu tesbit edilmiştir. Şekildeki eğriler arasında önemli bir fark görülmemekle birlikte Na- ve Ca-Klinoptilolite ait izotermi doğal klinoptilolite nazaran bir miktar daha yükselmekte ve  $2.2 \times 10^4$  mol/g ile maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşmaktadır. K-Klinoptilolite ait izoterm ise doğal klinoptilolite göre bir miktar daha düşük seviyede ( $1.9 \times 10^4$  mol/g) maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşmaktadır. Doğal klinoptilolitin maksimum adsorpsiyon kapasitesi ise  $2 \times 10^4$  mol/g'dır. Burada K-Klinoptilolit ve Doğal-Klinoptilolit ile elde edilen adsorpsiyon kapasitesinin diğerlerine göre bir miktar daha düşük olması, hem zeolitik ve hem de non-zeolitik yapıda yeralan bu kationlardan potasyumun, sodyum ve kalsiyuma oranla kristal yapıdaki bağının daha kuvvetli olması diğer bir ifadeyle koordinasyon sayısının daha yüksek olması ve buna bağlı olarak da iyon değiştirme kabiliyetinin daha düşük olmasından kaynaklandığı söylenebilir (Çizelge 3). Bununla birlikte özellikle klinoptilolitin kanal açıklıklarından geçebilecek adsorbat molekülleri ile klinoptilolit arasındaki etkileşimlerde iyon veya moleküllerin elektronegatiflik değeri, polarizasyonu, boyutu vb. özellikleri de gözönünde bulundurulmalıdır. Elde edilen sonuçlara paralel olarak literatürde montmorillonit ile yapılan bir çalışmada K-Montmorillonit üzerine HTAB adsorpsiyon miktarının Na-Montmorillonite göre daha düşük olduğu ve bunun da potasyumun yapıdaki kil yüzeyine daha sıkı bağlanması sonucu iyon değiştirme kapasitesinin azalmasından kaynaklandığı ifade edilmektedir (Zhang, et al., 1993). Doğal klinoptilolit ve diğer kation formlarında hazırlanan klinoptilolitler üzerine HTAB adsorpsiyonunda kapasite bakımından önemli bir farkın olmayışı ve doğal halde kullanımın avantajı nedeniyle modifikasyon işlemleri için doğal klinoptilolit minerali kullanılmıştır.

Çizelge 1 : Doğal ve farklı katyon formlarındaki klnoptilolit kimyasal analizleri.

Oksit turu (%)	Doğal -Klinop.	Na-Klinop.	Ca-Klinop.	K-Klinop.
SiO <sub>2</sub>	73.28	74.11	73.75	77.03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.70	11.53	11.69	11.59
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.9?	0.94	1.14	0.94
TiO <sub>2</sub>	0.09	0.09	0.09	0.09
CaO	2.16	0.85	3.46	0.40
MgO	0.90	0.39	0.52	0.27
Na <sub>2</sub> O	0.45	2.38	-	-
K <sub>2</sub> O	3.14	2.73	2.64	8.09
K.K	7.29	6.88	6.71	1.59

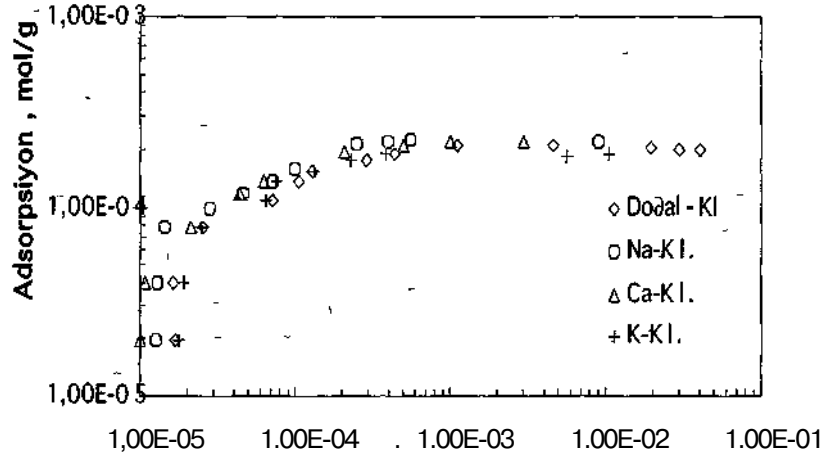
Çizelge 2: Doğal ve farklı katyon formlarındaki klnoptilolit birim hücre analizleri.

Atom	Doğal -Klinop.	Na-Klinop.	Ca-Klinop.	K-Klinop.
Si	30.2188	30.4365	30.3256	31.7650
Al	5.6894	5.5747	5.6683	5.2639
Fe	0.3073	0.2908	0.3509	0.2731
Ti	0.0273	0.0271	0.0272	0.0255
Ca	0.9540	0.3746	1.5246	0.1644
Mg	0.5526	0.2391	0.0198	0.1551
Na	0.3618	1.8927	-	-
K	1.6503	1.4294	1.3837	1.9884
Si /Al	5.3114	5.4597	5.3500	5.6372
(Na + K) / (Ca+ Mg)	1.3355	5.4132	0.8959	6.2235

Çizelge 3: Klinoptilolit yapısında bulunan önemli katyonların bazı fiziksel özellikleri.

Katyon	iyon çapı <sup>1</sup> (Å <sup>0</sup> )	Klinoptilolitdeki koordinasyon sayısı <sup>2</sup>	Elektronegatiflik değeri (paul'a göre) <sup>3</sup>
Na	0.98	2xO(Oksijen), 5x1 <sup>0</sup>	0.9
Ca	1.17	2x0, 5xH <sub>2</sub> O	1.0
- K	1.33	6x0, 5xH <sub>2</sub> O	0.8

<sup>1</sup>:Grim,1968 <sup>2</sup>: Koyama and Takeuchi, 1977, Sugiyama and Takeuchi,1986 <sup>3</sup>:Kingery,1960



Şekil 1: Doğal ve farklı katyon iormlarındaki khnoptilolitlerle HTAB adsorpsiyonu.

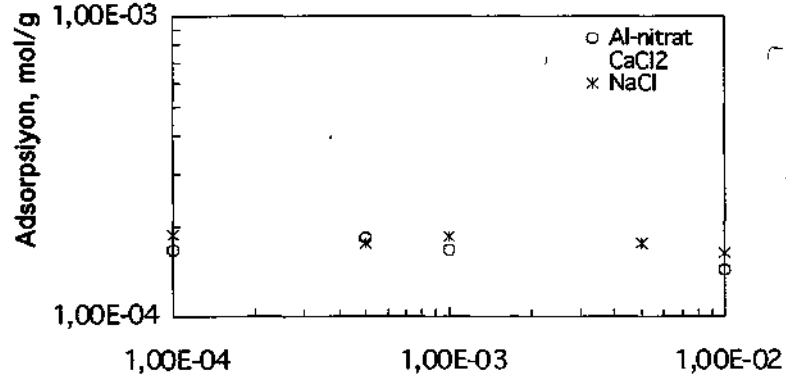
### 3.2. Farklı değerlikteki tuzların HTAB adsorpsiyonuna etkisi

$1.5 \times 10^{-2}$  M HTAB sabit başlangıç konsantrasyonunda ve NaCl, CaCl<sub>2</sub> ve Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> tuzları ile farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltiler içerisinde gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemlerinin sonuçları Şekil 2'de verilmiştir. Şekildeki grafiklerden Je görüldüğü üzere düşük konsantrasyonlarda Na<sup>+</sup>, Ca<sup>+2</sup> ve Al<sup>+3</sup> iyonlarının adsorpsiyon miktarına olumsuz bir etkisi yoktur. Fakat  $5 \times 10^{-4}$  M' dan sonra adsorpsiyon miktarında bir azalma görülmekte ve konsantrasyon artırıldıkça bu azalma daha da fazlaşmaktadır. HTAB adsorpsiyonundaki en fazla azalma Al<sup>+3</sup> ve Ca<sup>+2</sup> iyonlarının etkisiyle gerçekleşmektedir. Na<sup>+</sup> iyonlarının adsorpsiyon miktarına olan olumsuz etkisi bu iki iyonla -göre daha azdır. Metal iyonlarının HTAB adsorpsiyon miktarını azaltmasının en önemli sebebi, klinoptilolit yüzeyine adsorplanma sırasında birarada buldukları organik katyonlar ile rekabete girmeleridir. Farklı değerlikli bu katyonlardan +2 ve +3 değerlikli Ca ve Al iyonları +1 değerlikli Na iyonuna göre mineral yüzeyi ile daha kuvvetli etkileşime girmekte ve yüzeydeki negatif yük

merkezlerine adsorbe olarak yüzeyin negatif şarjını azaltmaktadır. Bu nedenle de mineral yüzeyi ile HTAB arasında az da olsa meydana gelebilecek elektrostatik etkileşim engellenerek adsorpsiyon miktarı azalmaktadır. Bir başka ifadeyle yüksek değerlikli katyonların HTAB adsorpsiyonuna olan olumsuz etkisi daha fazladır. Elde edilen sonuçlar daha önce, farklı iyon değiştirme özelliğine sahip değişik kil mineralleri ile yapılan çalışmalarda sonuçlar ile de uyum içerisindedir (Brownawell et al., 1990 Margulies et al.,1988, Beveridge and Pickering,1983, Seven ve İnel, 1997, Sabah, 1998, Narine and Guy,1981).

## 4. SONUÇ

Homokatyonik (Na-Klin., K-Klin. ve Ca-Klin.) forma dönüştürülen klinoptilolitlerle yapılan HTAB adsorpsiyon çalışması doğal klinoptilolit HTAB adsorpsiyon kapasitesi ile hemen hemen aynı ancak K-Klin.'inki diğerlerine göre biraz daha düşüktür. K-Klin.'in HTAB adsorpsiyon kapasitesinin diğer formlara ve doğal klinoptilolite göre daha az olması potasyumun, sodyum ve kalsiyuma nazaran iyon değiştirme kabiliyetinin daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 2: Farklı değerlerdeki tuzların konsantrasyon artışının HT AB adsorpsiyonuna etkisi.

Çözelti içerisinde farklı değerlerde ve yüksek konsantrasyonda metal iyonlarının bulunması klinoptilolit üzerine HTAB adsorpsiyon miktarını bir miktar düşürmektedir. Bu ise metal katyonları ile organik katyon ( $\text{HTA}^+$ ) arasında, klinoptilolit üzerine adsorplanmada rekabete girmesinden kaynaklanmaktadır. İki ve üç değerlikli katyonlar ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ar}^3+$ ) tek değerliklilere ( $\text{Na}^+$ ) göre HTAB adsorpsiyonunu daha olumsuz etkilemektedir.

#### KAYNAKLAR

- Ackley, M.W. and Yang, R.T., 1991. *Diffusion in Ion-Exchanged Clinoptilolites*, AIChE Journal, 37, no. 11, 1645-1656
- Barrer, R.M., Paradopoulos, R. and Rees, L.V.C., 1967. *Exchange Of Sodium in Clinoptilolite by Organic Cations*, Jn. Inorg. Nucl. Chem., 29, 2047-2063.
- Beveridge A. and Pickering W.F., 1983. *The Influence of Surfactants On The Adsorption of Heavy Metal Ions By Clays*, Water Res., 17, 215-225.
- Breck, D. W., 1974. *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley, New York.

Brownawell, B.J., Chen, H., Collier, J.M. and Westall, J.C., 1990. *Adsorption Of Organic Cations To Natural Materials*, Env. Sci. Tech., 24, 1234-1241.

Chen, G., Han, B. and Yan, H., 1998. *Interaction Of Cationic Surfactants With Iron and Sodium Montmorillonite Suspensions*, Jn. Of Coll. And Interface Sei., 201, 158-163.

Çelik, M.S., 1982. *Precipitation I Redissolution I Repeapitation Phenomenon In Sulfonate-Inorganics Systems*, Ph.D. Thesis, Columbia University, USA.

Ersoy, B. 2000. *Çeşitli Katyonik Yüzey Aktif Maddelerin Klinoptilolit (Doğal Zeolit) Üzerine Adsorpsiyon Mekanizmalarının İncelenmesi ve Modifiye Klinoptilolit ile Sıvıdaki Non-İyonik Organik Kirleticilerin Tutulması*, Doktora Tezi, İTÜ Fen. Bil. Ens., İstanbul.

Grim, M., 1968. *Clay Mineralogy*, McGraw-Hill Inc., New York.

Jama, M.A. and Yücel, H., 1990. *Equilibrium Studies Of Sodium-Ammonium, Potassium-Ammonium and Calcium-Ammonium Exchanges On Clinoptilolite Zeolite*, Sep. Sei. and Tech., 24(15), 1393-1416.

B. Ersoy, C. Demir & M.S. Çelik

- Kingery W.D., 1960. *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Koyama, K. and Takeuchi, Y., 1977. *Clinoptilolite: The Distribution of Potassium Atoms and Its Role in Thermal Stability*, X. Kristallogr., 145, 216-239.
- Kurama, H., 1994. *Doğal Zeolit (Klinoptilolit) Aie Atık Sulardan Ağır Metal iyonlarının Uzaklaştırılması*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniv., Fen Bil. Ens., Eskişehir.
- Lee, J.P., Crum, J.R. and Boyd, S.A., 1989. *Enhanced Retention Of Organic Contaminants By Soil Exchanged With Organic Cations*, Env. Sei. Tech., 23, i 365-1372.
- Margulies, L., Rozen, H. and Nir, S., 1988. *The Influence of Surfactants on The Adsorption Of Heavy Metal Ions By Clays*, Water Res., 17, 215-225.
- Narine, D.R. and Guy, D., 1981. *Interactions Of Some Large Cations With Bentonite in Dilute Solutions*, Clays and Clay Min., 29, no.3, 205-212.
- Partzko, A. and Dekany, I., 1993. *Ion Exchange and Molecular Adsorption Of A Cationic Surfactant On Clay Minerals*, Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, 71, 299-307.
- Sabah, E., 1998. *Çeşitli Amin Türleri Kullanılarak Sepiyolit Adorspsiyon Mekanizmasının Açıklanması*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniv., Fen Bil. Ens., Eskişehir.
- Seven, C. and İnel, O., 1997. *Bazı Silikat Minerallerinde Organik Katyon Adorspsiyonunu Etkileyen Faktörlerin incelenmesi*, 8. Ulusal Kil Sempozyumu, DPÜ, Kütahya, 24-27 Eylül.
- Sirkecioğlu, A., 1993. *Bigadiç Klinoptilolit Rezervinin (NH<sub>4</sub>)<sup>+</sup> Değişimi ve CO<sub>2</sub> Adorspsiyonu Yardımıyla Karakterizasyonu*, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bil. Ens., İstanbul.
- Sirkecioğlu, A., Altav, Y. and Erdem-Şenatatar, A., 1995. *Adsorption Of H<sub>2</sub>S And SO<sub>2</sub> On Bigadiç Clinoptilolite*, Sep. Sei. and Tech., 30(13), 2447-2762.
- Sugiyama, K. and Takeuchi, Y., 1986. *Distribution of Cations and Water Molecules in the Heulandite Type Framework*, in: New Developments Zeolite Science and Technology, Studies in Surface Science and Catalysis, eds: Y. Murakami, A. Lijima and J.W. Hard, 28, 1047-1054, Elsevier, Tokyo.
- Sullivan, E.J., Carey, J.W. and Bowman, R.S., 1998. *Thermodynamics of Cationic Surfactant Sorption Onto Natural Clinoptilolite*, in. of Colloid and Interface Sei., 206, 369-380.
- Zhang, Z.Z., Sparks, D.L. and Scrivner, N.C., 1993. *Environmental Sei. And Technol.*, 27, 1625-1630.