

**ESKİŞEHİR YÖRESİ SEPIYOLİTİ' NİN  
TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Yeliz YILMAZ  
Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı  
Ağustos 2007

## **JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI**

**Yeliz Yılmaz’ın “Eskişehir Sepiyoliti’nin Termal Özelliklerinin İncelenmesi”** başlıklı **Fizik** Anabilim Dalındaki,Yüksek Lisans Tezi 19.07.2007 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

|                            | <b>Adı-Soyadı</b>                       | <b>İmza</b>  |
|----------------------------|-----------------------------------------|--------------|
| <b>Üye(Tez Danışmanı):</b> | <b>Prof. Dr. ERTUĞRUL YÖRÜKOĞULLARI</b> | <b>.....</b> |
| <b>Üye</b>                 | <b>: Yard. Doç. Dr. MERYEM SAKIZCI</b>  | <b>.....</b> |
| <b>Üye</b>                 | <b>: Yard. Doç. Dr. SALİH KÖSE</b>      | <b>.....</b> |

**Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun**  
**..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.**

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### ESKİŞEHİR SEPIYOLİTİ' NİN TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Yeliz YILMAZ

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI

2007, 59 sayfa

Bu çalışmada, Eskişehir'in Kaymaz yöresinden alınan doğal sepiyolit ve bu numunelerin çeşitli iyon değiştirmiş formların termal analiz özellikleri incelenmiştir.

Sepiyolit numunelerinin modifiye formları, 1M NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> ve MgCl<sub>2</sub>, çözeltileri ile hazırlanmıştır. İyon değişimi işleminden sonra, numunelerin Na<sup>+</sup> (Na-KS), K<sup>+</sup> (K-KS), Ca<sup>+2</sup> (Ca-KS) ve Mg<sup>+2</sup> (Mg-KS) formları elde edilmiştir. Bu formların her biri için, sepiyolit yapısında bulunan hidroskopik su, zeolitik su, bağlı su ve hidroksil suyun sepiyolit yapısını terk ettiği sıcaklık ve kütle kaybı verileri belirlenerek, bu verileri ifade eden DTA-TGA ve DSC eğrileri yorumlanmıştır. Doğal sepiyolit ve numunelerin, yapılarında bulundurdıkları hidroskopik ve zeolitik suyu 200°C'ye kadar, bağlı suyunu ise iki adımda olacak şekilde 220°C'den 750°C'ye kadar kaybettiği belirlenmiş olup, hidroksil suyun yapıyı terk etmesiyle 900°C ve 950°C civarında kristal yapının bozulduğu gözlemlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Sepiyolit, Termal Analiz, DTA, TGA, DSC

## **ABSTRACT**

**Master of Science Thesis**

### **INVESTIGATION OF THERMAL PROPERTIES OF ESKİSEHİR SEPIOLITE**

**Yeliz YILMAZ**

**Anadolu University**

**Graduate School of Science**

**Physics Program**

**Supervisor: Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI**

**2007, 59 pages**

In this study, thermal analysis features of natural sepiolite from Eskişehir Kaymaz region and its samples in different ion forms were examined.

Modified forms of sepiolite samples were prepared in 1M NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, solutions. Na<sup>+</sup> (Na-KS), K<sup>+</sup> (K-KS), Ca<sup>+</sup> (Ca-KS) and Mg<sup>2+</sup> (Mg-KS) forms of samples were obtained after ion change process. DTA-TGA and DSC curves were interpreted by determining hygroscopic, zeolitic and bound water in sepiolite, temperature at the time that hydroxyl water left sepiolite and mass loss values for each of these forms. It was observed that sepiolite and its samples lose hygroscopic and zeolitic water up to 200°C and bound water from 220°C to 750°C in two steps and it was also seen that the crystal structure is deformed as hydroxyl water leaves it around 900-950°C.

**Keywords:** Sepiolite, Thermal analysis, DTA, TGA, DSC

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimin her aşamasında yardımlarını ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden her zaman yararlandığım, deneysel çalışmalarda gerekli bütün imkânları sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI'na en içten teşekkürlerimi borç bilirim.

Çalışmalar sırasında her zaman bilgisini, yardımlarını ve önerilerini esirgemeyen dünya tatlısı saygı değer hocam Yrd. Doç. Dr. Meryem SAKIZCI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalar sırasında yardımcı olan Arş.Gör. Burcu ERDOĞAN'a teşekkür ederim.

Benim bu günlere gelmemi sağlayan, sevgilerini ve desteklerini hiç esirgemeyen AİLEME hep minnettar olacağım.

Yeliz YILMAZ  
Ağustos 2007

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

|                                         |             |
|-----------------------------------------|-------------|
| <b>ÖZET .....</b>                       | <b>i</b>    |
| <b>ABSTRACT .....</b>                   | <b>ii</b>   |
| <b>TEŞEKKÜR .....</b>                   | <b>iii</b>  |
| <b>İÇİNDEKİLER .....</b>                | <b>iv</b>   |
| <b>ŞEKİLLER DİZİNİ .....</b>            | <b>vii</b>  |
| <b>ÇİZELGELER DİZİNİ.....</b>           | <b>viii</b> |
| <b>KISALTMALAR DİZİNİ.....</b>          | <b>ix</b>   |
| <br>                                    |             |
| <b>1. GİRİŞ .....</b>                   | <b>1</b>    |
| <br>                                    |             |
| <b>2. KİL .....</b>                     | <b>2</b>    |
| 2.1. Yapısı .....                       | 3           |
| 2.2. Killerin Sınıflandırılması.....    | 5           |
| 2.2.1. Kaolinit .....                   | 6           |
| 2.2.2. Montmorillonit .....             | 7           |
| 2.3. Kullanım Alanları .....            | 9           |
| 2.4. Türkiye’deki Kil Yatakları .....   | 9           |
| <br>                                    |             |
| <b>3. SEPIYOLİT .....</b>               | <b>11</b>   |
| 3.1. Tarihçesi .....                    | 11          |
| 3.2. Tanımı ve Oluşumu .....            | 12          |
| 3.3. Kristal Yapısı .....               | 14          |
| 3.4. Sepiyolitın Özellikleri .....      | 16          |
| 3.4.1. Mineralojik özellikleri .....    | 16          |
| 3.4.2. Fiziksel özellikleri .....       | 17          |
| 3.4.3. Fizikokimyasal özellikleri ..... | 17          |
| 3.4.4. Kolloidal özellikleri .....      | 17          |
| 3.4.5. Reolojik özellikleri .....       | 18          |
| 3.4.6. Adsorpsiyon özellikleri .....    | 18          |

|                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------|----|
| 3.4.7. Katalitik özelliği .....                                      | 19 |
| 3.5. Sepiyotin Karakterizasyonu İçin Gerekli Analitik İşlemler ..... | 19 |
| 3.6. Sepiyotin Kullanım Alanları .....                               | 23 |
| 3.6.1. Sorptif amaçlı kullanım alanları .....                        | 24 |
| 3.6.1.1. Hayvan althığı ( Pet – Litter ) olarak .....                | 24 |
| 3.6.1.2. Renk giderici madde olarak .....                            | 24 |
| 3.6.1.3. Tarım ve böcek ilaçları taşıyıcısı olarak .....             | 25 |
| 3.6.1.4. İlaç sanayinde .....                                        | 25 |
| 3.6.1.5. Sigara filtrelerinde .....                                  | 25 |
| 3.6.1.6. Deterjan ve temizlik maddelerinde .....                     | 25 |
| 3.6.2. Katalitik amaçlı kullanım alanları .....                      | 26 |
| 3.6.2.1.Katalizör taşıyıcı olarak .....                              | 26 |
| 3.6.3. Reolojik özelliklere dayalı kullanım alanları.....            | 26 |
| 3.6.3.1. Polyester .....                                             | 26 |
| 3.6.3.2. Asfalt kaplamalar .....                                     | 26 |
| 3.6.3.3. Gres kalınlaştırıcı olarak .....                            | 27 |
| 3.6.3.4. Kozmetiklerde .....                                         | 27 |
| 3.6.3.5. Tarımda .....                                               | 27 |
| 3.6.3.6. Sondaj çamuru olarak .....                                  | 28 |
| 3.6.3.7. Besicilikte .....                                           | 29 |
| 3.6.3.8. Kauçuk sanayinde .....                                      | 30 |
| 3.6.4. Diğer kullanım alanları .....                                 | 29 |
| 3.6.4.1. Seramik üretiminde .....                                    | 29 |
| 3.6.4.2. Asbestiz fren balatası üretiminde .....                     | 29 |
| 3.6.4.3. Lif takviyeli çimento üretiminde .....                      | 29 |
| 3.6.4.4. Kaplanmış ark – kaynak elektrotlarında .....                | 30 |
| 3.6.4.5. Biyoreaktörlerde.....                                       | 30 |

|                                                                                           |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>4. TERMAL (ISIL) ANALİZ YÖNTEMLERİ .....</b>                                           | <b>31</b> |
| 4.1. TGA ( Termogravimetrik analiz ) .....                                                | 31        |
| 4.2. DTA ( Diferansiyel termal analiz) .....                                              | 33        |
| 4.3. DSC ( Diferansiyel taramalı kalorimetre) .....                                       | 35        |
| <br><b>5. SEPIYOLİTİN TERMAL DAVRANIŞI.....</b>                                           | <b>37</b> |
| <br><b>6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....</b>                                                   | <b>45</b> |
| 6.1. Sepiyolit Numunelerinin Çeşitli İyon<br>Değiştirilmiş Formlarının Hazırlanması ..... | 45        |
| 6.2. Numunelerin DTA - TGA Yorumları .....                                                | 46        |
| 6.2.1. Doğal Sepiyolit DTA – TGA yorumları.....                                           | 46        |
| 6.2.2. Sepiyolit Na-KS ( 1M NaCl ) formunun yorumlanması ....                             | 46        |
| 6.2.3. Sepiyolit Ca-KS ( 1M CaCl <sub>2</sub> ) formunun yorumlanması ....                | 48        |
| 6.2.4. Sepiyolit Mg-KS ( 1M MgCl <sub>2</sub> ) formunun yorumlanması ...                 | 48        |
| 6.2.5. Sepiyolit K-KS ( 1M KCl ) formunun yorumlanması .....                              | 48        |
| 6.3. Numunelerin DSC yorumları.....                                                       | 50        |
| 6.3.1. Doğal Sepiyolit DSC yorumu.....                                                    | 50        |
| 6.3.2. Sepiyolit Na-KS ( 1M NaCl ) formunun yorumlanması.....                             | 50        |
| 6.3.3. Sepiyolit Ca-KS (1M CaCl <sub>2</sub> ) formunun yorumlanması.....                 | 50        |
| 6.3.4. Sepiyolit Mg-KS (1M MgCl <sub>2</sub> ) formunun yorumlanması.....                 | 52        |
| 6.3.5. Sepiyolit K-KS (1M KCl ) formunun yorumlanması.....                                | 52        |
| <br><b>7. SONUÇLAR .....</b>                                                              | <b>54</b> |
| <br><b>KAYNAKLAR.....</b>                                                                 | <b>57</b> |



## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1. Kil minerolojisi ile yakından ilgilenen çeşitli bilimsel disiplinlerin şematik gösterimi .....  | 2  |
| 2.2. Tekli silika tetrahedronu .....                                                                 | 3  |
| 2.3. Silika tabakası .....                                                                           | 4  |
| 2.4. Tekli oktahedron .....                                                                          | 4  |
| 2.5. Oktahedron tabakası .....                                                                       | 5  |
| 2.6. Kaolinit tabakası .....                                                                         | 6  |
| 2.7. Montmorillonit tabakası .....                                                                   | 8  |
| 2.8. Türkiye'deki kil, bentonit, sepiyolit yatakları haritası .....                                  | 10 |
| 3.1. Sepiyolit kristalinin şematik görünüşü .....                                                    | 15 |
| 3.2. Dikdörtgen kesitli kanal yapısı .....                                                           | 15 |
| 3.3. Sepiyolit kullanım alanları .....                                                               | 24 |
| 4.1. Termogravimetri; fonksiyonları ve bileşenleri .....                                             | 32 |
| 4.2. Diferansiyel termal analiz cihazı .....                                                         | 33 |
| 5.1. Doğal sepiyolit ve ön işlemlere tabi tutulan sepiyolit DTA ve TGA analiz eğrileri .....         | 37 |
| 5.2. Sepiyolit Termogravimetrik ve diferansiyel termogravimetrik analiz eğrisi .....                 | 38 |
| 5.3. Çeşitli yörelerden alınan sepiyolitlerin DSC analizi .....                                      | 41 |
| 5.4. Doğal sepiyolit ve asitle işlem görmüş sepiyolit numunelerinin termal davranışı .....           | 42 |
| 6.2.1. (a) Doğal sepiyolit ve (b)Na-KS iyonik formunun DTA-TGA eğrileri.....                         | 47 |
| 6.2.2. Sepiyolit iyonik formlarının DTA-TGA eğrileri.....<br>(a) Ca-KS; (b) Mg-KS; (c) K-KS          | 49 |
| 6.3.1. Doğal sepiyolit ve iyonik formlarının DSC eğrileri.....<br>(a) Doğal-KS; (b) Na-KS; (c) Ca-KS | 51 |
| 6.3.2. Sepiyolit Mg-KS iyonik formunun DSC eğrisi.....                                               | 52 |
| 6.3.3. Sepiyolit K-KS iyonik formunun DSC eğrisi.....                                                | 53 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.2. Sepiyolit in değişik adsorplanan maderlerle belirlenmiş           |    |
| yüzey alanı değerleri .....                                            | 21 |
| 5.1. Doğal sepiyolit in TGA analiz verileri .....                      | 38 |
| 6.1. Sepiyolit in kimyasal analiz değerleri ( % ağırlık olarak ) ..... | 45 |
| 7.1. Doğal sepiyolit ve iyonik formlarının DTA-TGA verileri .....      | 56 |
| 7.2. Doğal sepiyolit ve iyonik formlarının DSC verileri .....          | 56 |

## KISALTMALAR DİZİNİ

|          |   |                                   |
|----------|---|-----------------------------------|
| Doğal-KS | : | Doğal-Kaymaz sepiyoliti           |
| Na-KS    | : | Sodyum-Kaymaz sepiyoliti          |
| K-KS     | : | Potasyum-Kaymaz sepiyoliti        |
| Ca-KS    | : | Kalsiyum-Kaymaz sepiyoliti        |
| Mg-KS    | : | Magnezyum-Kaymaz sepiyoliti       |
| TGA      | : | Termogravimetrik analiz           |
| DTA      | : | Diferansiyel termal analiz        |
| DSC      | : | Diferansiyel taramalı kalorimetri |

## 1. GİRİŞ

Sepiyolit, su içeren bir magnezyum silikat olup, lifli yapıda bir kil mineralidir. Doğada saf olarak rastlanmasına karşın genellikle safsız olarak diğer kil ve kil dışı mineraller içermektedir. Lületaş niteliğinde olan sepiyolit amorf, kompakt ve patates yumruları şeklinde bulunur. Genellikle beyaz ve krem renklidir. Sarı ve kahverengi tonlarından esmer tonlara kadar değişim gösterir. Türkiye'nin çeşitli yörelerinde çeşitli safsızlıklar içeren çok sayıda sepiyolit yatağı bulunduğu halde, safa yakın olan beyaz renkli sepiyolit yalnızca Eskişehir civarında bulunmaktadır [1, 2].

Yüksek yüzey alanı ve iç yapıyı teşkil eden mikro gözenek ve zeolitik kanallar; sepiyolit adsorpsiyon ve/veya absorpsiyona dayalı uygulamalarında önemli rol oynar. Bu özellikler ısı ve/veya asit aktivasyon ve mekanik olarak değiştirilebilir özelliktedir. Zeolitik ve adsorbe su molekülleri, ısı derecesi yükseldikçe yapıdan uzaklaşır. Bu mineral asitle muameleye karşı da duyarlı olup bu işlem sonucu kristal yapısı hemen tahrip olabilir. Böylece, mineralin sorptif, katalitik ve reolojik özelliklerini değiştirmek mümkün olabilmektedir [3].

Sepiyolit ayrıca yüksek oranda rutubet ve organik buharı emme kapasitesine sahiptir. Başlangıçta absorpsiyon hızı, silikajel veya aktif alüminaya göre daha düşük olmasına karşın hegzan, benzen ve metil alkol gibi organik sıvıları çok daha yüksek kapasitede absorbe edebilir [3].

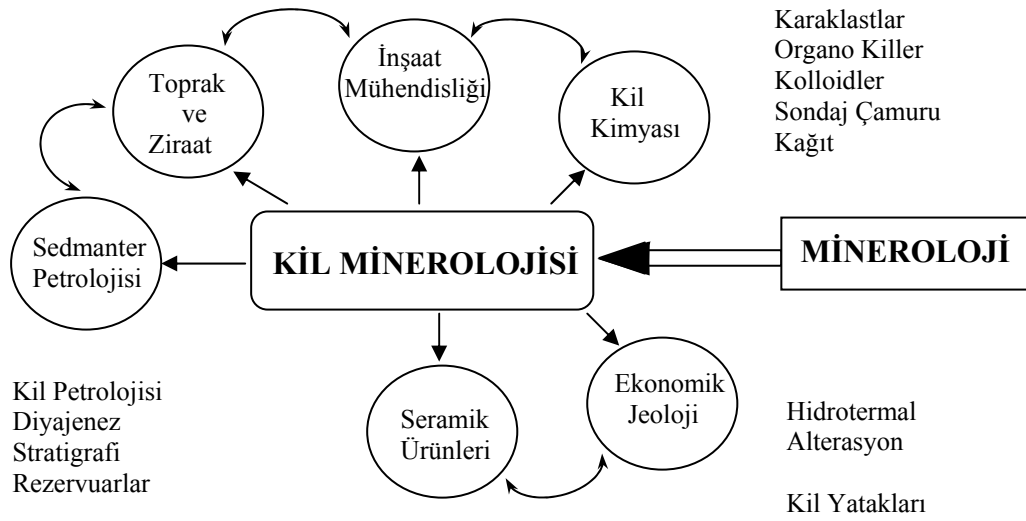
Günümüzde sepiyolit, yüksek yüzey alanı, lifli yapısı, porozitesi, kristal morfolojisi ve kompozisyonu, yüzey aktivitesi, düşük konsantrasyonlarda yüksek viskoziteli duyarlı süspansiyonlar oluşturması vs. gibi teknolojik uygulamalara baz teşkil eden sorptif, katalitik ve reolojik özelliklerden dolayı sayısız kullanım alanına sahip bulunmaktadır [3].

Bu çalışmada, Eskişehir ili Kaymaz yöresine ait sepiyolit ve çeşitli formları kullanılmıştır. İyon değiştirme işlemine tabi tutularak doğal sepiyolit ve çeşitli iyon değiştirilmiş formlarının, termal analiz verileri tayin edilmiştir.

## 2. KİL

Genel olarak kil, muayyen bir kristal bünyesine sahip, tabii, toprağımsı, ince taneli, yeteri miktarda su katıldığı zaman pastikliği artan bir malzemedir. Minerolojik bileşiminde %90'a kadar kil minerali bulunduran kayalara kil denilmektedir. Kimyasal analizler, killerin su tutma ve iyon değıştirme güçleri yüksek alüminyumlu silikat bileşikler olduğunu göstermiştir. Kil mineralleri kimyasal olarak sulu alüminyum silikatlar şeklinde tanımlanır. Birçok killeri alüminyuma ilave olarak, özellikle magnezyum ve demir içerir. Bazıları ise hiç, alüminyum bulundurmaz [4-7].

Kil mineralleri; topraklar, sedimanlar, sedimanter kayalar ve birçok hidrotermal alterasyon zonlarında yaygın olarak yer alır. Şekil 2.1'de şematize edildiğı gibi kil mineralojisi ile birçok disiplin doğrudan veya dolaylı olarak ilgilenmektedir [8].



**Şekil 2.1.** Kil mineralojisi ile yakından ilgilenen çeşitli bilimsel disiplinlerin şematik gösterimi [8].

Kil, önemli bir endüstriyel hammaddedir. Dünyadaki çeşitli büyüklükteki yataklar tuğla, boru, çanak, çömlek yapımında, seramik, kimya, kozmetik, kağıt, kauçuk sanayisinde, özellikle sondaj çamuru, petrol işlenmesinde katalizör olarak kullanılır [9].

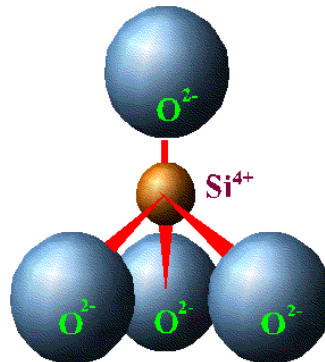
Killer uzun zamandır insanların ilgisini çekmiş ve kil minerallerinin sınıflandırılması için yine aynı şekilde uzun zamandır birçok girişimde bulunulmuştur. Eski devirlerde Toprak-Hava-Ateş-Su sınıflamasına göre toprak grubu içinde düşünülmüş ve sınıflanmıştır [8].

## 2.1.Yapısı

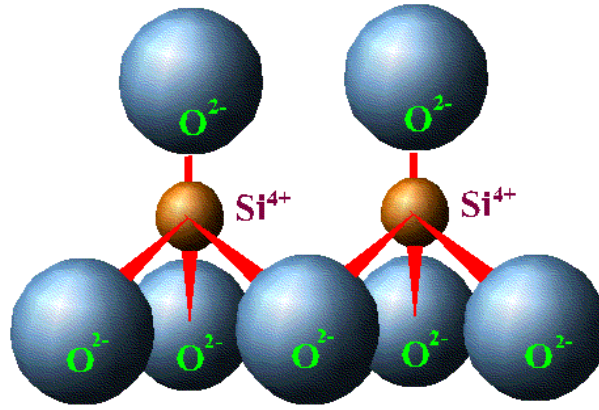
Son zamanlarda geliştirilen yeni teknikler sayesinde yapılan yoğun araştırmalar sonucu killerin, başlıca kil minerali olarak bilinen bir mineral grubunun bir veya daha fazla üyesinin son derece küçük, kristal yapısına sahip parçacıklardan oluştuğu anlaşılmıştır [6].

Killer hakkında modern bilgilerin çoğu, XRD kameraları ve elektron mikroskopları yardımıyla edinilmiştir. Bu cihazlar ile kil yapısının genel modelleri yorumlanmakta, kimyasal bileşimdeki anormallikler açıklanmakta ve kil mineralinin bir sınıflandırılması yapılmaktadır [4].

Tüm kil minerallerinin farklı iki yapı taşından oluştuğu belirlenmiştir. Merkezinde silisyum iyonu, köşelerinde ise oksijen veya hidroksil iyonları bulunan birinci yapıtaşı düzgün dörtyüzlü (tetrahedron) şeklindedir (Şekil 2.2). Düzgün dörtyüzlülerin tabanları aynı düzlem üzerinde kalmak üzere köşelerinden altılı halkalar vererek birleşmesiyle tetrahedron tabakası (T) veya diğer adıyla silika tabakası oluşur (Şekil 2.3) [1].

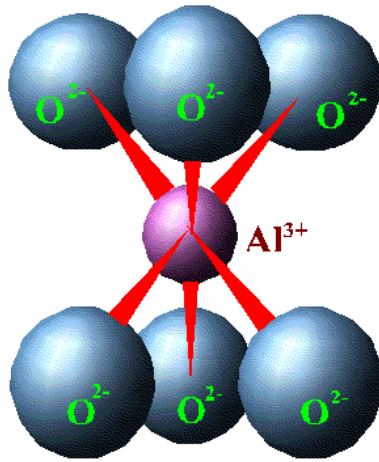


Şekil 2.2. Tekli silika tetrahedronu [10].

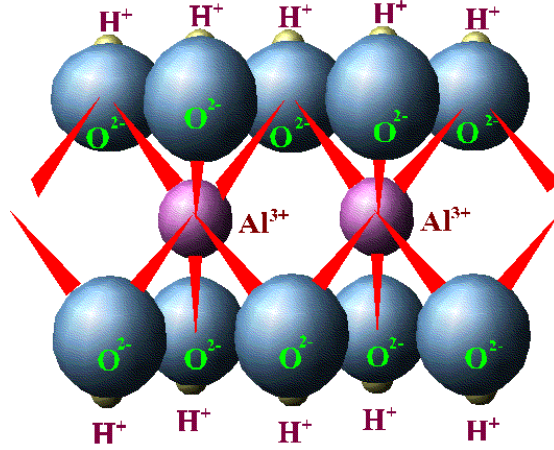


Şekil 2.3. Silika tabakası [10].

Merkezinde alüminyum iyonu, köşelerinde ise oksijen veya hidroksil iyonları bulunan ikincil yapıtaşı düzgün sekizyüzlü (oktahedron) şeklindedir (Şekil 2.4). Düzgün sekizyüzlülerin birer yüzleri aynı düzlem üzerinde kalacak şekilde köşelerinden birleşmek sureti ile oktahedron tabakası oluşur (Şekil 2.5). Alümina tabakasına gibsit tabakası da denilmektedir [1].



Şekil 2.4. Tekli oktahedron [10].



Şekil 2.5 Oktahedron tabakası [10].

## 2.2. Killerin Sınıflandırılması

Killer kristal yapılarına, kimyasal bileşimlerine bulundukları ortamlarına göre bir çok yazar tarafından sınıflandırılmıştır. R.E Grim'in "Clay Mineralogy" isimli kitabında çeşitli kil minerallerinin yapısal özelliklerine dayanan bir sınıflandırma yapmıştır. Nispeten basit olan bu sınıflama aşağıda verilmiştir [6].

### A. Amorf olanlar:

Allofon grubu

### B. Kristalin olanlar:

#### 1. İki tabakalı tipler

##### i. Eş boyutlu olanlar

Kaolin grubu kaolinit, dikit, nakrit.

##### ii. Uzamış olan

Halloysit grubu

#### 2. Üç tabakalı tipler

##### i. Genişleyen şebeke yapılı olanlar:

##### ▪ Eş boyutlu olanlar:

Montmorillonit grubu: montmorillonit, sasonit.

##### ▪ Uzamış olanlar:

Montmorillonit grubu: montronit, saponit, hektorit.



ii. Genişlemeyen şebeke yapılı olanlar:

İllit grubu

3. Düzenli karışık tabakalı tipler:

Klorit grubu:

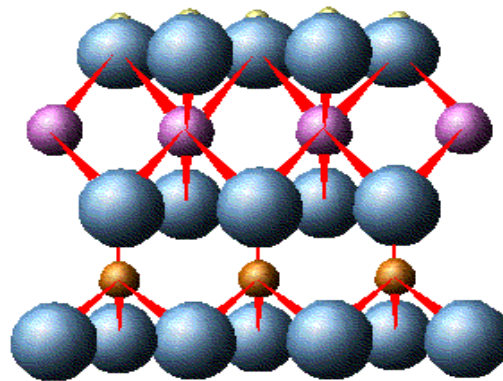
4. Zincir yapılı tipler:

Atapuljit, sepiyolit, paligorskit [6].

### 2.2.1. Kaolinit

Kaolinit en çok rastlanan kaolin mineralidir. Kaolinit,  $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ : Kimyasal bileşimi %41.2  $Al_2O_3$ , %48  $SiO_2$  ve %10.8  $H_2O$ 'dur. Triklitik sistemde kristalleşir. Silika tabakasındaki tetrahedronların tepeleri ve alümina tabakasındaki oktahedronların bir yüzündeki bazı oksijen iyonlarının ortaklaşa kullanılmasıyla kaolinit mineralinin (TO) şeklinde simgelenen ve kalınlığı 0.72 nm olan birim katmanı olmuştur. Çok sayıda örneğin yaklaşık 100 birim katmanın üst üste istiflenmesiyle kaolinit partikülleri ve partiküllerin gelişi güzel dağılarak bir araya gelmesiyle kaolinit minerali oluşmuştur [6, 7].

En basit bileşim kaolinitin katman yapısıdır ve Şekil 2.6'da gösterildiği gibi bir tek oktahedral tabaka bazı oksijen atomlarının paylaşımı ile bir tek tetrahedral tabakaya bağlanmıştır. İki katman sınırsız olarak iki boyutta genişler ve bu katmanların bir dizisi üst üste gelerek kil kristali oluşmuştur [4].



Şekil 2.6. Kaolinit tabakası [10].

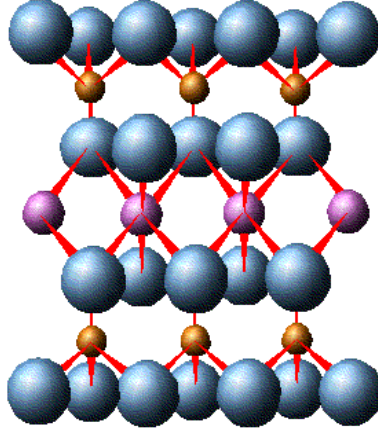
Kaolinit, saf halde beyaz, kirli sarı renkli, plastik özellikte, toprağımsı kitleler halinde bir görünüme sahip olup, asitlerde erimeyen bir mineraldir. Küçük pulcuklar halinde bulunur. Sertliği 2 mohs, yoğunluğu  $2.6-2.7 \text{ gr/cm}^3$ 'dr.  $390-450^\circ\text{C}$ 'ta suyunu kaybeder.  $800^\circ\text{C}$  ta sertleşir,  $1000^\circ\text{C}$  a kadar ısıtıldığında mullite dönüştür.  $1850^\circ\text{C}$  sıcaklıkta erir [9].

### 2.2.2. Montmorillonit

Montmorillonit, teorik olarak  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  dur. Fakat teorik formülden şebeke yapısına giren ilavelerle değişebilir. Monoklinik sistemde kristalleşir. Bu grupta çok sayıda kil minerali vardır. Bu gruptaki mineraller su alarak fazlaca şişer ve ilk hacminin 10 misli kadar genişler. Sertlik 1–2 mohs, yoğunluk değişken  $2-3 \text{ gr/cm}^3$ 'dür. Dizilim [001]'e göre mükemmeldir. Renkleri kahverengi, sarı, beyaz veya yeşildir. Benzidin ile maviye boyanabilmesi ile tanınır [6, 9].

Şekil 2.7'de oktahedral ve tetrahedral tabakalar bir arada gösterilmiştir. Montmorillonitte bir oktahedral tabaka iki tetrahedral tabaka arasında yer almıştır. Böylece teorik Si/Al oranı kaolindeki oranın iki katıdır. Kaolin tipi bir kil iki katmanı bir yapıya sahiptir; bir gibbsit tabakası ve bir silika tabakası. Montmorillonit modelinde bir kil ise, üç katmanı bir yapıya sahiptir [4].

Kaolin kilinin ana minerali olan kaolinitin katmanları TO tabakalarından oluştuğu halde bentonit kilinin ana minerali olan montmorillonitin katmanları TOT tabakalarından oluşmuştur. İki silika tabakası arasına bir alümina tabakasının girmesiyle montmorillonit mineralinin (TOT) şeklinde simgelenen birim katmanı oluşmuştur. Çok sayıda (TOT) birim katmanının birbirine paralel olarak üst üste istiflenmesiyle montmorillonit partikülleri oluşmuştur (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Montmorillonit tabakası [10].

Bu partiküllerdeki katmanlar arasında su ve değişebilen katyonlar bulunmaktadır. Silika tabakasındaki tetrahedronlardan bazılarının merkezlerine  $\text{Si}^{+4}$  yerine  $\text{Al}^{+3}$  ve  $\text{Fe}^{+2}$  gibi, alumina tabakasındaki oktahedronlardan bazılarının merkezlerine ise  $\text{Al}^{+3}$  yerine  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Li}^{+1}$  gibi yükseltgenme basamağı daha küçük olan iyonları geçmesi nedeniyle mineral içinde negatif yük fazlalığı ortaya çıkmaktadır. Bu fazlalık katmanlar arasına giren katyonlar tarafından dengelenerek mineral içindeki elektronötrallik sağlamaktadır. Katmanlar arasında bulunan  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  gibi iyonlar inorganik ve organik tüm katyonlarla yer değiştirdiklerinden dolayı değişebilen katyonlar olarak adlandırılmaktadırlar. Bu iyonlar kil yapısına zayıf olarak tutunmuşlardır ve diğerleriyle hemen yer değiştirebilirler. Bu yüzden montmorillonit kili tipik olarak iyon değişimi için yüksek bir kapasiteye sahiptir [1, 4, 7].

Bir kil içinde kütleli olarak en yüksek oranda bulunan mineral ana mineraldir. Ana minerali kaolinit olan killere "kaolin" adı verildiği halde ana minerali montmorillonit veya montmorillonitten izomorf iyon değişimleri ile oluşan diğer simektitler olan killere "bentonit" adı verilir [7].

### 2.3. Kullanım Alanları

Kil, önemli bir endüstriyel hammaddedir. Dünyadaki çeşitli büyüklükteki yataklar tuğla, boru, çanak, çömlek yapımında, seramik, kimya, kozmetik, kağıt kauçuk sanayinde, özellikle sondaj çamuru, petrol işlenmesinde katalizör olarak kullanılır. Bentonit sondaj sektöründe çamurun yoğunluğunu artırıcı olarak kullanılır. İllit seramikte, beyaz renkli olanları kağıt sanayinde, boya, kimya, gübre ve hayvan yemi olarak kullanılır. Sepiyolit temizlik maddesi yapımında, koku ve duman soğurumunda, süs eşyası yapımında, pipo yapımında ve çeşitli sektörlerde katkı maddesi olarak da kullanılmaktadır [9].

Genellikle beyaz renkte olan kaolinler başlıca ve seramik endüstrilerinde kullanıldığı halde beyaz yanında başka renklerde de olabilen bentonitler daha çok diğer alanlarda kullanılmaktadır [1].

Kaolinit saf halde, porselen ve seramik sanayinde, saf değilken tuğla yapımında kullanılır. Ayrıca tekstil ve kağıt sanayinde beyazlatıcı olarak, kağıt, lastik vb. yapımında dolgu maddesi olarak kullanılır [9].

### 2.4. Türkiye’deki Kil Yatakları

Kaolinit mineralinin en önemli yatakları Düvertepe (Sındırgı-Balıkesir), Balya (Balıkesir), Söğüt (Bilecik), Mustafa Kemalpaşa (Bursa), Başören (Eskisehir), Söğütgediği köyü (Bayramiç-Çanakkale), Torul (Gümüşhane), Mahmut Şevket Paşa köyü (Beykoz-İstanbul) ve Konya’dadır.

Türkiye’deki bentonit oluşumlarından bazıları şunlardır; Beşler köyü (Keskin- Ankara), Küçük ve Büyük Hacıbey Köyleri (Eldivan- Çankırı), Beşpınar (Kurşunlu-Çankırı), Kızılıbrik (Kurşunlu-Çankırı), Kızılıbrik (İlgaz-Çankırı), Bayındır Köyü (Çerkeş-Çankırı), Yalnız köyü (Elazığ), Enez (Edirne).

Sepiyolit önemli dağılımları Sepetçi, Mağı, Söğütçülük, Yörükçayır, Gökçeoğlu, Karahüyük (Eskişehir) ve Üçkuyular (Yunak-Konya)’da bulunur [9]. Türkiye’deki kil, bentonit, sepiyolit yatakları Şekil 2.8’de görülmektedir.



### 3. SEPIYOLİT

Sepiyolit lifli yapısı ve iç kristal kanalları ile karakterize edilmiş sulu bir magnezyum silikattır, yarı birim hücresi için  $(\text{Si}_{12}) (\text{Mg}_8) \text{O}_{30} (\text{OH})_4 (\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ideal yapısal formülüne sahiptir [12].

Tabiatta iki değişik yapıda çökelmektedir. Bunlardan birincisi masif yumrular şeklinde olan lületaşı, ikincisi ise yassı ve yuvarlak partiküller veya agregalar halinde oluşan tabakalı sepiyolittir. Diğer bir değişle, pratik ve ticari anlamda işlenmeye elverişli, yumru biçimli olan  $\alpha$ -sepiyolit ve tabakalı bir yapıya sahip olan ise  $\beta$ -sepiyolittir [13].

Ülkemizde lületaşı yüzyıllardan beri bilinen ve geleneksel ihraç ürünlerimizden olan bir mineral olmasına karşılık tabakalı tip sepiyolit yataklarına yönelik araştırmalar son yıllarda başlatılmıştır ve kullanım alanlarının tespitine yönelik teknolojik çalışmalar yapılmıştır [2,14].

Ülkemizde lületaşı oluşumları Eskişehir ve Konya illerinde bulunmakla birlikte en fazla ekonomik özelliğe sahip olan ve uzun yıllardan beri işletilenler, Eskişehir ilinin yakın çevresinde yer almaktadır [9].

#### 3.1. Tarihçesi

Sepiyolit, oldukça uzun bir süreden beri bilinen bir mineraldir. İlk olarak 1758 yılında Cronsted, sepiyolit olması muhtemel Keffekill Tartarorum'u tanımlamış; Werner ise 1788' de, bir magnezyum minerali için, denizköpüğünü andırdığından dolayı, Meerschauum, muhtemelen de sepiyolit adını kullanmıştır. Daha sonra, sırasıyla 1794'de Kirvvan sepiyolit için Myrsen ve Meerschauum; Hauy (1801) bir magnezyum ve silisyum karbonat için Ecume de Mer; Brochant (1802) düşük yoğunluğa sahip ve beyaz renkli magnezyum silikatlar için Ecume de Mer ve Talcum Plasticum; Brongniart (1807) ise muhtemel bir sepiyolit için Plastik Manyezit adını kullanmışlardır. Yıllar sonra Glocker (1847), sepiyoliti mineralojik anlamda ilk defa tanımlamış, hafif ve gözenekli yapısından dolayı mürekkep balığı anlamında, yunanca  $\sigma \eta \pi \iota \omega$  a kelimesinden türetilen, sepiyolit

terimini benimsemiştir. 1908-1913 yılları arasında Fersman, uzun lif demetleri şeklinde  $\alpha$ -sepiyolit ve tabakalı, pulsı bir yapı gösteren ( $\beta$ -sepiyolit) adı altında, iki değişik sepiyolit tipi tanımlamıştır [15].

Sepiyolit, Avrupa'da (Türkiye, Macaristan, Almanya) yüzyıllardır (1750-1912) pipo yapımında kullanılmış ve üretim merkezi de Amanya'nın Lippe şehri olmuştur [15]. Daha yumuşak ve kompakt olan çeşitleri, önceleri pipo ve sigara filtresi olarak, daha sonraları ise inşaat malzemesi olarak da kullanılmıştır [16].

1600'lü yıllardan beri bilinen Vallecas (İspanya) sepiyoliti, 1760 yılında İspanya Kral, III. Carlos tarafından Madrid'te kurulan meşhur porselen fabrikalarında, Capodimonte kili ile birlikte karıştırılarak kullanılmış ve bu tesisler 1808 yılında Napolyon orduları tarafından tahrip edilmiştir. Bu dönemde, Sevres porselenleri yapımında da sepiyolit kullanıldığı, Fransız kimyacı Joseph Louis Proust tarafından bildirilmiştir [16].

Günümüzde ise sepiyolit, bilinen sorptif, reolojik ve katalitik özelliklerinden dolayı sayısız kullanım alanına sahiptir [3].

### 3.2. Tanımı ve Oluşumu

Sepiyolit lifli, sulu bir magnezyum silikat olup,  $\text{Si}_{12}\text{O}_{30} \text{Mg}_8 (\text{OH})_4 (\text{H}_2\text{O})_4 8\text{H}_2\text{O}$  yapısal formüle sahiptir [17]. Yapısı ilk olarak Nagy ve Bradley (1955) tarafından belirlenmiş olup sonrada daha doğru bir şekilde X-ışını toz kırımını verileri kullanılarak Brauner ve Preisinger (1956) tarafından saptanmıştır. Son olarak da 1977 'de Rautureau ve Tchoubar tarafından seçilmiş olan elektron difraksiyon metodu kullanılarak belirlenmiştir [18]. Sepiyolitler 3 piroksen tipi zincir içerir. Oksijenlerin bağlı olduğu zincirler birbirlerine çift olarak bağlıdır, yapısı zeolit tipi kanallardan meydana gelir [19]. Sepiyolit, şerit benzeri uzun yapılar boyunca bir araya gelip sıkışarak lifleri oluşturan talk bezleri tabakalardan oluşmaktadır [18]. Bu tabakalar 2-tetrahedrol silika tabakası ve Mg içeren 1 merkezi oktahedral oksit tabakalardır. Harici silikat tabakalarının devam etmesinden dolayı, bu mineralin yüzeyinde önemli sayıda silanol grupları (Si-OH) yer almaktadır [20]. Latince "imaging" ile gözlemlenen çapraz kesitle talk benzeri

şerit şekilli yapıların lif eksenine paralel kanallarla birbirlerinden ayrılmış dereceli dizilerde çok sayıda (110) yüzlerinin bulunduğu tespit edilmiştir. Bu kanallar yapısal mikroporlar olarak bilinmektedir. (Büyükölük 13,4 x 6,7Å) [18]. Bu kanallar su veya organik moleküller ile doldurulabilir. Su kısmen bu kanallarda dizilir ve su molekülleri aynı zamanda Mg (Al, Fe) brucite tipi şerit köşelerinin magnezyum köşelerine bağılıdır [19]. Lifler arasında çapları 20–200Å arasında olan büyük porlar bulunmak tadır [18].

Sepiyolit tabiatda iki değışik poliformik yapıda çökeltmektedir. Bunların birincisi; amorf, kompakt halde ve masif yumrular şeklinde olan ve dış görünüşü deniz köpüğünü andırdığı için Almanca Meerscham, eski Uygur Türkçesiyle Tolay köpüğü, Osmanlı Türkçesiyle Derya köpüğü ve günümüzde lületaşı adı ile bilinen  $\alpha$ -sepiyolit, ikincisi ise; küçük yassı ve yuvarlak partiküller veya amorf agregalar halinde oluşan  $\beta$ -sepiyolittir [13].

Günümüzde sanayi sepiyoliti olarak bilinen ve süs eşyası yapımına uygun olmayan  $\beta$ -sepiyolit tabakalı bir sepiyolit türü olarak, oluşumu, bileşimi özellikleri ve kullanım alanları itibariyle  $\alpha$ -sepiyolitten ayrılır. Bu tür sepiyolit türüne, daha çok Eskişehir–Sivrihisar ve Yunusemre, Çanakkale, Bursa, Kütahya ve Isparta yörelerinde rastlanmaktadır.

Ülkemizde özellikle Eskişehir yöresine has bir sepiyolit türü olan ve Konya-Yunak civarında da bulunan lületaşı,  $\alpha$ -sepiyolit kullanımına ilişkin bir adlandırma şeklidir. Diğer bir ifadeyle, pratik ve ticari anlamda işlenmeğe elverişli, yumru biçimli  $\alpha$ -sepiyolit türüne lületaşı adı verilmektedir [21].

Aynı ana kayadan kurtulan veya başka bir kayaktan hasıl olan MgO çok sığ bir bataklık ortamında yine magnezyum hidro silikata dönüşerek çökeliyorsa, lületaşı gibi katı kütleler yerine, tabakalı kil şeklinde teşekkül eder. Bunlara ise sedimanter sepiyolit veya doğru bir ifadeyle, sepiyolitik kil denir. Sepiyolitik kil kahverengidir. Bunlar,  $\beta$ -sepiyolit diye anılırlar.



Lületaşı ile sepiyolitik kil arasında şu önemli farklılıklar vardır:

- Lületaşı suda yüzer. Sepiyolitik kil suya gömülür ve suda kolayca dağılır.
- Lületaşının bünyesindeki  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{MgO}$  miktarı sepiyolitik kildekinden çok daha fazladır.
- Sepiyolitik kildeki yüzde nispeti düşmüş olan  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{MgO}$ 'ın yerini,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{CaO}$  aynı nispette artarak almaktadır. İşte bunlardan ötürü, sepiyolitinin ateş kaybı, lületaşından çok daha fazladır.

Bir başka ifadeyle denilebilir ki, kil minerallerinden oluşan sert lületaşı, bir yarı-kıymetli taş; aynı veya çok yakın bileşimdeki sepiyolitik kil ise, sanayi madenleri grubundan bir kildir [22].

### 3.3. Kristal Yapısı:

Sepiyolit amfibol tipi çift zincir yapısının oluşturduğu zincir kafes tipi (lifli yapısı) nedeniyle, tabaka (düzlem) kafes tipi minerallerden ayrılmaktadır.

Sepiyolitinin lifli yapısı, talk ve benzeri zincirlerden ileri gelmekte olup; iki tabaka silika tetrahedral birimi, oksijen atomları vasıtasıyla, merkezi olarak bulunan bir magnezyumlu oktahedral tabakaya bağlanmaktadır. Böylece tetrahedral silika tabakalar süreklilik gösterirken, her altı tetrahedral biriminden sonra bu takaların tepe oluşturan yönelimleri tersine dönmektedir. Bu dizilim, lif eksenine boyunca kanal yapısının oluşmasına neden olmaktadır. Bu kanallar su ve diğer sıvı ve gazların absorp yada adsorplanmasına uygundur [16].

Sepiyolit, ortorombik sistemde kristalleşir. Taban oksijen düzlemlerinden aşağı veya yukarı doğru yönelik şekilde düzenlenmiş Si-O tetrahedronları ile brusit benzeri oktahedral (sekiz yüzlü) tabakalardan oluşan bir kristal yapıya sahiptir (Şekil 3.1). Burada, tepe oksijenleri aynı yönde olan tetrahedronlar, X-eksenine paralel olarak uzanan şeritleri oluştururken, zıt yönde olanları da oktahedral katyonlara bağlanarak lif doğrultusunda (X-ekseni boyunca) sürekli, dik doğrultuda (Y-ekseni boyunca) sınırlı boyutta 2:1 katmanlı yapı oluştururlar [15].

  $\text{SiO}_4$   
  $\text{MgO}_4(\text{OH})_2$  ya da  $\text{MgO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$   
  $(\text{OH})$   
  $\text{H}_2\text{O}$

3D schematic diagram of the layered structure of the composite material. The diagram shows three rectangular blocks arranged in a row, connected by dashed lines. Each block is composed of alternating layers of 'Tetrahedral Tabaka' (cross-hatched) and 'Oktahedral Tabaka' (solid). A legend at the bottom left identifies these layers. Dimensions are indicated: 'a' is the thickness of a single layer (1.34 mm), 'b' is the width of the blocks (2.68 mm), and 'c' is the height of the blocks. An arrow labeled 'a' points upwards, and an arrow labeled 'c' points to the right.

15

Bu oluşan şeritler de üç piroksen zincirinin birbirlerine bağlanmasıyla oluşan genişlikleri vardır. Şeritler arasındaki dikdörtgen kanallarda, Ca ve Mg iyonları ile değişen miktarlarda zeolitik su bulunur. Yapı formülünde  $(OH)_2$  olarak gösterilen su molekülleri ise şerit kenarlarındaki oktahedral Mg'a koordine olurlar [3].

Değişik kimyasal konumlarda olmak üzere, sepiyolit yapısında mevcut olan dört çeşit su molekülü tanımlanmıştır. Bunlar;

- I. Hidroskopik su (Kaba nem):** Sepiyolit yüzeyine adsorplanmış su molekülüdür.
- II. Zeolitik su :** Sepiyolit yapısındaki kanal boşluklarına yerleşmiş sudur. Kendi aralarında ve bağlı su molekülleri ile hidrojen bağı yapar.
- III. Bağlı su (Kristal suyu) :** Sepiyolit yapısındaki talk benzeri zincirlerin kenarlarında bulunan ve yapıdaki oktahedral tabakanın uç magnezyum koordinasyonunda yer alan su molekülüdür.
- IV. Hidroksil suyu (Yapı suyu):** Yapıda oktahedral tabakanın ortasında magnezyum koordinasyonunda yer alan hidroksil gruplarının bozunması sonucu oluşan su molekülüdür [20].

### 3.4. Sepiyolitın Özellikleri

#### 3.4.1. Mineralojik özellikleri

Sedimanter tabakalar halinde çökelen sepiyolitler, genellikle toprağımsı, ince taneli ve kaygan görünümlüdür. Bu tip sepiyolitlerde, sepiyolit minerali, bileşiminde %90'ı aşan oranlarda bulunur ve buna eşlik eden minerallerde: genelde dolomit ve simektit grubu killeri ile manyezit, paligorskit ve detritik minerallerdir [12].

### 3.4.2. Fiziksel özellikleri

Kaygan görünümlü, ince taneli, toprağımsı bir yapıya sahip tabakalı sepiyolit, genellikle beyaz, krem, gri veya pembe renkli olabilmektedir; organik madde içeriğine bağlı olarak, Sivrihisar güneyi Neojen havzasındaki bazı türlerde olduğu gibi koyu kahverengi ve siyahımsı da olabilir.

Sepiyolit gözenekli bir yapıya sahiptir ve ortalama mikrogözenek çapı  $15\text{\AA}$  mezogözenek yarıçapı ise  $15\text{-}45\text{\AA}$  arasında değişmektedir. Yoğunluğu  $2\text{-}2,5\text{ g/cm}^3$  arasında olup, çok gözenekli olan türlerin yoğunluğu zaman zaman birin altına düşebilmektedir; kuruduğu zaman yoğunluğu düşeceğinden suda yüzme özelliği gösterir. Nemli olduğunda tırnakla çizilebilir, dil ile dokunulduğunda kil gibi çeker. Sepiyolitin kuruma sıcaklığı  $40^\circ\text{C}$ ; erime sıcaklığı ise  $1400\text{-}3450^\circ\text{C}$  arasında değişmektedir [3].

### 3.4.3. Fizikokimyasal özellikleri

Fizikokimyasal özellikler, kil minerallerinin mikro yapısını ve jeoteknik özelliklerini etkilemektedir. Bu özelliklerin bilinmesi, kil mineralinin değişik çevre şartları altındaki davranışlarının tahmininde önemli bir rol oynamakta ve teknolojik uygulamalara baz teşkil etmektedir. Bu amaçla; sepiyolitin sorptif davranışı, yüzey alanı modifikasyonları vs. gibi özellikleri ayrı başlıklar altında incelenmiş ve detayları aşağıda verilmiştir [3].

### 3.4.4. Kolloidal özellikleri

Sepiyolitin kolloidal davranışını belirleyebilmek için Eskişehir- Sivrihisar kahverengi sepiyoliti ile %10 katı oranında hazırlanan süspansiyonda doğal, asidik ve bazik pH'larda zamana bağlı olarak yapılan ölçümlerde, sepiyolitin kendi tabi denge pH' na ( $\text{pH}=8.5$ ) yaklaşık 18 dakikada ulaştığı; buna karşılık başlangıç pH'ı 3'e ayarlanan sepiyolit süspansiyonunun 14 dakika içinde,

başlangıç pH'ı 11'e ayarlanan süspansiyonun ise 3.5 saat içinde tabi denge pH'na sına ulaştığı belirlenmiştir. Buradan sepiyolit süspansiyonlarının her ortamda pH=8.5 civarında tampon bir pH oluşturdıkları anlaşılmaktadır [3].

Katyon değişiminden dolayı montmorillonit tipi minerallerde kenarlardaki kalsiyum gibi katyonların yüzeyin yükünü belirlemede önemli rol oynadıkları bulunmuştur. Sepiyolitte ise katyon değişimi  $\text{Si}^{+4}$ 'nın üç değerlikli  $\text{Al}^{+3}$  tarafından yer değiştirmesi sonucunda elektriksel yükün dengelenmesi ve lif kenarlarındaki kırık bağların varlığına atfedilmektedir. Söz konusu kırılmış kimyasal bağların, özellikle iyi kristallenmiş sepiyolitlerde, katyon değişim kapasitesinin başlıca nedenlerinden birisi olduğu savunulmaktadır [3].

#### **3.4.5. Reolojik özellikleri**

Sepiyolit ve paligorskit jel oluşturma özelliğine sahip en önemli iki kil mineralidir. Bunlar diğer killere nazaran nispi olarak düşük konsantrasyonlarda, su ve yüksek-düşük polariteye sahip diğer organik çözücüler ile yüksek viskoziteli ve duyarlı süspansiyonlar oluşturabilir [3].

Sepiyolit ayrıca diğer killere göre tuzlu ortamlarda daha duyarlıdır ve bu nedenle özellikle petrol sondajlarında çamur malzemesi olarak kullanılır. pH~8'e kadar faydalı özelliklerini muhafaza eder ancak pH>9 olduğu koşullarda peptizasyon vizikozitede ani bir düşüşe neden olur [24].

#### **3.4.6. Absorpsiyon özelliği**

Zincir yapısına sahip mineralin kristal strüktüründe üç tür aktif absorpsiyon merkezi mevcuttur. Bunlar; (1) tetrahedral tabakalardaki oksijen iyonları, (2) yapısal zincirlerin kenarlarındaki magnezyum iyonlarına koordine olmuş su molekülleri (3) lif eksenleri boyunca uzanan SiOH gruplarıdır.

Genellikle su ve amonyum gibi polar moleküller ile nispeten daha az miktarda metil ve etil alkoller sepiyolit kanallarına girebilmesine karşın, polar olmayan gazlar ve organik bileşikler kanallara giremez. Isıtma işlemi mineralin absorpsiyon özelliğini azaltır, çünkü yapısal değişime bağlı olarak mikro gözenekler yıkılır [24].

#### **3.4.7. Katalitik özellik**

Büyük yüzey alanı, mekanik dayanım ve termal duyarlılığından dolayı son zamanlarda sepiyolit granülleri, katalizör taşıyıcı olarak simen ve kaolin grubu minerallere tercih edilmektedir.

Kil minerallerinin katalitik aktivitesi, bunların yüzey aktivitelerinin bir fonksiyonudur. Sepiyolit partiküllerinin yüzeyindeki Silanol (Si-OH) grupları, belli derecede asit özelliğe sahiptir ve katalizör ya da reaksiyon merkezi olarak davranabilir. Bu gruplar, mineralin lif eksenine boyunca 5 Å aralıklarla sıralanmışlardır. Sepiyolit asitle muamelesi, adsorbe katyonların uzaklaştırılması ve yüzey alanında artışa yol açar; gözenek dağılımı ve kristallik derecesini etkiler [24].

#### **3.5. Sepiyolit Karakterizasyonu İçin Gerekli Analitik İşlemler**

Sepiyolit endüstriyel kullanımlar için değerlendirilmesinde, kimyasal bileşiminden ziyade fiziksel özellikleri önemlidir. Sepiyolitte aranan şartlar endüstriyel uygulama alanlarına bağlı olarak değişmektedir [3].

Kimyasal analiz, sepiyolit kimyasal terkiibini ortaya koymak ve katyon miktarlarını belirleyebilmek için gravimetrik, Atomik Absorpsiyon veya X-Işınım Floresans (XRF) yöntemlerinden biri kullanılarak yapılan bir analizdir [3].

Tıpkı diğer kil minerallerinde olduğu gibi sepiyolit de tanımlanması ve özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan en hızlı ve güvenilir yöntem X-Işınları Difraksiyon (XRD) veya Elektron mikroskobu (SEM ve TEM) yöntemidir. XRD yöntemiyle sepiyolit minerolojik kompozisyonunu, SEM ve

TEM yöntemiyle ise gerek oda sıcaklığındaki ve gerekse yüksek sıcaklıklardaki numunelerin mikro yapılarını, gözenek ve gözenek boyutlarının dağılımını tespit etmek mümkün olmaktadır [3].

DTA eğrileri, materyallerin kimyasal yapıları ve kimyasal bileşimlerinin bir fonksiyonudur. DTA, bir numune üzerinde doğrusal ısıtma esnasında oluşan ekzotermik ve endotermik reaksiyonların bir referans örneğe (örn.  $Al_2O_3$ ) göre kayıt edilmesi esasına dayanmaktadır.

TGA eğrileri, sıcaklıkla birlikte meydana gelen toplam bozulma ve oksidasyondan dolayı oluşan ağırlık kaybını açıklar. TGA ile sepiyolit numunelerinin ısıtma işlem esnasındaki ağırlık kaybını tespit etmek mümkündür [3].

(IR) analiz yöntemi ile inorganik bileşikler ve mineraller belirli adsorpsiyon bandlarından teşhis edilebildiği gibi, izomorfik yerleşimlerinin durumu, hidrasyon durumu açıklığa kavuşturulabilir [3].

Sepiyolit yoğunluğu, türüne, üretim yerindeki nem oranına, içindeki minerallerin ve empürütlerin dağılımına vb. faktörlere bağlı olarak değişebilmektedir. Orijinal, asit ve/veya ısıtma aktivasyona tabi tutulmuş sepiyolit yoğunluk ölçümleri piknometre ile yapılır [31].

Sepiyolit yüzey alanı ölçümleri, tanımlanmış yapısal modeli dikkate alındığında, kullanılan absorbatın kristal içi kanallara nüfuz edebilen moleküller kapa sitesine bağlıdır ; yani kullanılan metoda göre yüzey alanı değişmektedir. Bu nedenle, yüzey alanı ölçümleri ve buna bağlı hesaplamalarda, kristal içi kanallara gönderilen absorbatların (gaz veya sıvı) boyut, şekil ve polaritesi önemli olduğundan, bunlar mutlaka referans edilmelidir.

Orijinal ve aktive edilmiş sepiyolitlerin özgül yüzey alanlarını belirlemede sıklıkla kullanılan yöntemler, azot adsorpsiyonu prensibine göre yapılan Braunauer-Emmet-Teller yöntemi ve etilen mavisi adsorpsiyonu yöntemidir [3].

**Çizelge 3.2.** Sepiyolitın değişik adsorplanan maddelerle belirlenmiş yüzey alanı değerleri [3].

| YÜZEY ALANI          | ADSORPLANAN MADDE |
|----------------------|-------------------|
| ( m <sup>2</sup> /g) | (gaz veya sıvı)   |
| 275                  | Pridin            |
| 276                  | Azot              |
| 330                  | Hegzan            |
| 470                  | Etilen glikol     |

Sepiyolit gözenekli bir yapıya sahiptir. Bu gözenekler, yarıçaplarına göre mikro, mezo ve makrogözenekler şeklinde olabilmektedir. Sepiyolitın gözenek boyutu, asit, baz ve tuz aktivasyonu gibi kimyasal işlemlerin yanında ısı aktivasyonu da değişebilmektedir.

Sepiyolitın özgül gözenek hacmi ve gözenekliliği; sıvı ile doyurma, helyum-civa porozimetresi ve adsorpsiyon yöntemlerinden herhangi biri ile kolaylıkla tayin edilebilir [31].

Kil mineralleri bazı katyon ve anyonları adsorbe ederek onları değişebilen durumda tutarlar. Sepiyolitın ihtiva ettiği değişebilir katyonlar, oktahedral tabakada yeralan Mg<sup>+2</sup> ve az miktarda Fe<sup>+3</sup> iyonları ile yapraklar arası katyonlar diye adlandırılan ve eser miktarda bulunan Ca<sup>+2</sup>, Na<sup>+</sup> ve K<sup>+</sup> iyonlarıdır.

Katyon değişim kapasitesi (KDK), 100 g mineralin adsorplandığı katyonun mili equivalent (meq/100 g) olarak ifade edilmesidir. En yaygın KDK belirleme yöntemi standart amonyum asetat yöntemidir. Katyon değişim kapasitesi 5-40 meq/100g civarındadır [3].

Aktivasyon ile sepiyolitın kristal yapısında, fiziksel ve fizikokimyasal özelliklerinde meydana gelen değişimleri ve bunların sepiyolitın sorptif davranışına etkisini belirlemek mümkündür. Diğer killerde olduğu gibi sepiyolitın özgül yüzey alanı ve gözenekliliği ısı aktivasyonu ve her ikisinin kombinasyonu ile değişebilmektedir.



Isıl aktivasyon; sepiyolitın içerdđi fiziksel adsorplanmış hidrozkobik su, kimyasal adsorplanmış zeolitik su, kristal yapıda bulunan bağlı ve hidroksil suyunun, sepiyolite ısııl işlem uygulandığında değişik termal davranışlar göstererek yapıyı terk etmesi olayıdır.

100-150°C arasındaki sıcaklıklarda zeolitik suyunun %10'unu kaybeden sepiyolit, 320-400m<sup>2</sup>/g arasında değişen maksimum BET yüzey alanı değerine ulaştığı ve bunun üzerindeki sıcaklıklarda ise (200-400°C), yine aynı yöntemle hesaplanan, yüzey alanı değerlerinde keskin bir düşüş olduğu tespit edilmiştir. Sıcaklık artışına bağlı olarak gözlemlenen yüzey alanındaki bu keskin düşüş, mikroporların çoğunun bozulmasıyla açıklanmaktadır [3].

Genelde kil-asit çözünme reaksiyonları difüzyon (yayılma) olayı ile izah edilmektedir. Mekanizma, hidrate olmuş protonların (H<sup>+</sup> iyonları) kilin katmanları arasında bulunan K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> ve Ca<sup>++</sup> katyonları yanında, kristal örgüde yer alan Al<sup>+3</sup>, Fe<sup>+3</sup> ve Mg<sup>+2</sup> katyonları ile yer değiştirmesi esasına dayanmaktadır. Sepiyolitın asit aktivasyonunda ise; difüzyon reaksiyonu, lif eksenini boyunca uzanan mikro kanallar tarafından desteklenmekte ve oktahedral tabakadaki magnezyum ile magnezyuma bağlı olan su molekülleri ve hidroksil gruplarının bir kısmı çözeltideki H<sup>+</sup> iyonları ile yer değiştirerek yapıdan uzaklaştırılmaktadır.

Asit ile muamele sepiyolitın termal stabilitesini arttırdığı için önem arz etmektedir. Asit aktivasyon ile sepiyolitın yüzey alanını artırma işlemi, aslında bu tür mineralleri amorf hale getirme işlemidir. Yüksek asitlik derecelerinde yapılan asit ile aktivasyon, pratikte sepiyolitın yapısını bozmaktadır. Çünkü bu tür mineraller özellikle hidrojen iyonu tepkimesine karşı çok hassastır. Asit muamelesi ayrıca sepiyolitın termal stabilitesini arttırır. Fernandez-Alvarez (1972), %5'lik HCl zeltisi ile sepiyoliti muameleye tabi tutmuş ve sepiyolitın yüzey dokusunda 10Å dan küçük porların tahrip olarak 10-50Å arasındaki por yüzdesinin arttığını ve buna bağlı olarak da sepiyolitın yüzey alanında belirgin bir artış olduğunu tespit etmiştir [3].

Sepiyolitın asit ve ısı aktivasyonu, asit ön aktivasyonundan sonra sepiyoliti belirli sıcaklıklarda ısıtma işlemidir. Buna uygun olarak yapılan aktivasyon çalışmalarında, değişik konsantrasyonlarda nitrik asit ( $\text{HNO}_3$ ) ile ön aktivasyona tabi tutulan sepiyolit numunesi, daha sonra 200-300°C ara sıcaklıklarda ısıtılmış ve böylelikle sepiyolitın yüzey alanının 449m<sup>2</sup>/g'a kadar yükseldiği belirlenmiştir [3].

### **3.6. Sepiyolitın Kullanım Alanları**

Gelişmekte olan teknolojiye paralel olarak, atık suların saflaştırılması ve bazı değerli kimyasalların geri kazanımı, trendi yükselen bir konudur. Bunun bir sonucu olarak farklı uygulamalar için uygun karakterlere sahip gözenekli adsorbanlara olan ihtiyaç artmıştır [20].

Sepiyolit minerali, içerisindeki zeolitik su ve diğer molekülleri barındırabilecek boyutta kanallar içermektedir [25]. Dolayısıyla sahip olduğu moleklüller boyuttaki kanalları ve yüksek spesifik yüzey alanı sayesinde, uygulamaların birçoğunda adsorbant ve katalizör taşıyıcı olarak kullanılır. Bu özellikler ısı ve/veya asit aktivasyon ve mekanik olarak değiştirilebilir özelliktedir [3].

Mesela fueloil ve hidrokarbonların bağlarının kırılmasında katalizör taşıyıcı olarak sepiyolit kullanılmaktadır. Adsorbatif özellikleri sayesinde ticari olarak şarap ve bira endüstrisinde filitreleyici, temizleyici ve renk giderici olarakta kullanılmaktadır. Bunlara ilaveten kedi kumu olarakta kullanılabilen sepiyolit'in pazar değeri evcil hayvan besleme alışkanlığının artışına paralel olarak artmaktadır. Sepiyolit birçok gaz ve buhar için yüksek adsorplama kapasitesine de sahiptir [20].

### 3.6.1. Sorptif amaçlı kullanım alanları



Şekil 3.3. Sepiyolitinin kullanım alanları [3].

#### 3.6.1.1 Hayvan altlığı (Pet-Litter) olarak

İstenmeyen kokulan absorbe etme konusunda büyük bir kapasiteye sahip olan sepiyolitinin en büyük tüketim alanı, evcil ve ahır hayvanlarının artıklarının emilmesinde hayvan altlığı (pet-litter) olarak kullanımıdır [3].

#### 3.6.1.2 Renk giderici madde olarak

Yüksek renk giderme kapasitesine sahip bir kil, doğal olarak uygulama açısından düşük yağ tutma ve çok yüksek filtrasyon özelliklerine sahip olmalıdır [3].

Parafin, gres yağları, mineral yağlan ve nebati yağların renginin giderilmesinde de killer yaygın olarak kullanılmaktadır. Renk giderme prosesi;

- filtrasyon ve renk verici partiküllerin perkolasyonu sırasında tutulması,
- renkli maddelerin adsorpsiyonu ve renkli bileşiklerin renksiz bileşikler veya kolay absorbe edilebilen bileşikler haline katalitik dönüşümü olarak özetlenebilir.

Sepiyolit mineral yağlarının renginin giderilmesinde nebati yağlara göre daha etkin olması, renk işleminde porozitenin önemli rol oynadığını göstermektedir.

#### **3.6.1.3 Tarım ve böcek ilaçları taşıyıcısı olarak**

Sepiyolit bu sektörde dikim, tohumlama veya gübreleme ile eş zamanlı olarak uygulanılabilir [3].

#### **3.6.1.4 İlaç sanayinde**

Geniş aktif yüzey alanından dolayı sepiyolit, ilaç üretim sanayinde dolgu maddesi olarak kullanılır. Buradaki fonksiyonu ilaç aktif maddesini tutma yönündedir [3].

#### **3.6.1.5 Sigara filtrelerinde**

Sepiyolit ve aktif karbon kullanılarak sigara dumanı üzerinde yürütülen araştırmalar, sepiyolit sigara dumanındaki gazları yoğun bir şekilde absorbe etmesinin yanı sıra seçimli absorpsiyon özelliğine de sahip olduğunu göstermiştir.

#### **3.6.1.6 Deterjan ve temizlik maddelerinde**

Orijinal sepiyolit ve çeşitli organik bileşiklerle yüzey özellikleri değiştirilmiş sepiyolit kullanılarak yapılan deneyler [16], bu kilin temizleme kapasitesini artırmakla kalmayıp, 0-4 arasında belirlenen ölçek üzerinde 1-2 birim nispetinde nihaî beyazlığı da artırdığını da ortaya koymuştur.

### **3.6.2. Katalitik amaçlı kullanım alanları**

#### **3.6.2.1 Katalizör taşıyıcı olarak**

Sepiyolit katalizör taşıyıcı olarak;

- Zn, Cu, Mo, W, Fe, Co ve Ni destekleyici olarak dimetalizasyon ve diasfaltizasyon proseslerinde, ayrıca hidrodesülfürizasyon ve hydro-cracking proseslerinde [16].

- Olefinlerde ve aromatik bileşiklerde doymun olmayan C=C bağlarının hidrojenasyonunda Ni, Co, Cu ve alkali-toprak alkali metallerin bir florürünü tutma işlemlerinde [16].

- Olefinlerin izomerizasyonunda kullanılmaktadır [16].

### **3.6.3. Reolojik özelliklere dayalı kullanım alanları**

#### **3.6.3.1 Polyesterler**

Sepiyolit likit polyester reçinelerinde kalınlaştırıcı (thickener) ve tiksotropi sağlayıcı katkı maddesi olarak kullanılır. Böylece pigmentlerin çökmesi ve uygulamadan sonra eğilmesi önlenmektedir.

Boyaya, selüloz gibi organik ve kil gibi inorganik katkılar ilave edilerek belirli özellikler kazandırılabilir. Bu katkılar arasında sepiyolit de sayılabilir; zira bu tür uygulamalarda sepiyolit, bir süspansiyon elemanı gibi davranır ve depolama esnasında pigmentin çökmesini önler. Ayrıca, kalınlaştırıcı özelliği dolayısıyla uygun bir viskozite temin eder [16].

#### **3.6.3.2 Asfalt kaplamalar**

Kalınlaştırıcı ve tiksotropik özelliklerine ilaveten sağlığa zararlı hemen hemen hiç etkisi olmayan en uygun maddenin sepiyolit olduğu tespit edilmiştir [16].

### **3.6.3.3 Gres kalınlaştırıcı olarak**

Yüzey aktif maddelerle yüzeyi hidrofobik hale getirilen ve bu sayede madeni yağlarda iyi bir dağılma özelliği gösteren sepiyolitten yüksek viskoziteli gres yağı elde edilebilir [14].

### **3.6.3.4 Kozmetiklerde**

Sepiyolit, kozmetik ürünlerinde kalınlaştırıcı ve tiksotropik elemanı olarak kullanılır. Bu özellikleri ile krem ve merhemlere uygun viskozite sağlar [16].

- Akışkan Emülsiyonlar
- Maskeler
- Diş Macunu
- Krem Rujlar
- Kuru Şampuanlarda da kullanılmaktadır.

### **3.6.3.5 Tarımda**

Toprak düzenleyici olarak: Sepiyolitin sahip olduğu yüksek makro gözeneklilik, bitkiler için gerekli olan su ve besinlerin tutulmasını sağlar. Ancak bunun için, sepiyolitin ısı aktivasyon (kalsinasyon) işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Bu sayede, su ve basınç etkisi altında dağılmaya karşı mekanik direnç ve sorpsiyon kapasitesi artırılmış olur [16].

Ekimden önce çimlendirilen tohumların taşınmasında akışkan taşıyıcı olarak: %4-5 oranında sepiyolit ilavesi ile hazırlanan kararlı süspansiyonlar, ekime kadar geçen süre içinde, önceden yeşertilmiş tohumlara hem besin sağlar hem de uygun bir ortam hazırlar. Sepiyolit jellerinin düşük fizikometrik potansiyellerinden belirlendiği gibi, sepiyolit süspansiyonlarındaki mevcut su, kökleşme esnasında kolayca kullanılabilir [16].

Tohum kaplama malzemesi olarak: İçerisine haşere ilacı ve gübre konulan bir kapsüle tohumların ilave edilmesi prensibine dayanan kapsülleme yöntemidir. Bunun için 5µm tane boyutunda sepiyolit kullanılabilir [16].

Gübre süspansiyonlarında: Sepiyolitın reolojik özellikleri ve düşük pH değerlerinde sahip olduğu yüksek viskozite, gübre süspansiyonlarında kalınlaştırıcı olarak kullanılabilme imkânı sağlar [16].

#### **3.6.3.6 Sondaj çamuru olarak**

Sepiyolit elektrolit varlığına karşı minimum hassasiyet gösterdiğinden, tuzlu ortamlarda, diğer killere (bentonit vs.) göre daha duyarlıdır ve bu özelliğiyle, petrol sondajlarında kullanılan sondaj çamurlarında tercih edilen bir kil mineralidir [16].

#### **3.6.3.7 Besicilikte**

Soğurma özellikleri, serbest akış, antikekleşme, kimyasal inerdik ve toksik olmama gibi özelliklerine bağlı olarak sepiyolit, çeşitli tane boyutlarında hazırlanarak besicikte kullanılabilir [16].

Gelişimi hızlandırıcı olarak: Büyük-küçükbaş hayvancılık ve kümes hayvancılığında sepiyolit kullanımının gelişime etkisi konusunda yapılan çalışmalar, %0,5-3 arasında sepiyolit ilavesi ile domuzlarda %7, kümes hayvanları ve tavşanlarda %10'a kadar ulaşan bir gelişme hızı sağlanabileceğini ortaya koymuştur [2].

Kullanılan ilave katkıları taşıyıcı olarak: Yemlere mineral, vitamin, antibiyotik vs. eklenmesi, bu sektörde yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Ancak üreticilerin karşılaştığı problem, mikro katkı maddelerinin dozajının doğru bir biçimde ayarlanmasıdır. -0.25+0.125 mm tane boyutu aralığında kullanılan sepiyolit, mikro katkıların çok iyi bir biçimde homojenleştirilmesini sağlar [2].

Katı yemlerde bağlayıcı olarak: Sepiyolitın sorpsiyon ve jel yapma özellikleri, basınç uygulandığında belirgin bir hal alır ve pelete yüksek duyarlılık ve sertlik kazandırır. Hayvan yeminde yüksek oranda hayvanı ve bitkisel yağ içeriği istenmesi durumunda, bağlayıcı olarak sepiyolit kullanımının avantajları büyüktür [16].

### **3.6.3.8 Kauçuk sanayinde**

Kauçuk sanayinde, organik ve inorganik bileşimli dolgu maddeleri kullanılır. Çok geniş yüzey alanı, siloksan ve silanol grupları içermesi nedeniyle sepiyolit, elastik özelliğe sahip plastik maddelerin varlığında belirli bir aktivite gösterebilir ve yarı kuvvetlendirici bir dolgu maddesi gibi davranır [2].

### **3.6.4. Diğer kullanım alanları**

#### **3.6.4.1 Seramik üretiminde**

Kordiyerit seramikler, bulk veya kâğıt formunda olmak üzere iki şekilde üretilmektedir. Bunlar, absorpsiyon ve mekanik mukavemetin önemli olduğu katalitik konvertörler, motor blokları gibi otomotiv ve uzay sanayinin çeşitli alanlarında kullanılmaktadır [2].

#### **3.6.4.2 Asbestsiz fren balatası üretiminde**

Sepiyolit lifsi yapıda olması ve buna karşılık kansorejen etkisinin asbeste kıyasla son derece düşük olması dolayısıyla, sepiyolit asbest yerine kullanılması gündeme gelmiştir [2].

#### **3.6.4.3 Lif takviyeli çimento üretiminde**

Sepiyolit kullanımı ile, proses sırasında eleme tamburundaki çimento zayıflığının azaldığı, VAT etkinliğinin arttığı ve bilhassa ondüleli levhalarda, laminalar arası bağlanma özelliklerinde görülen belirgin bir iyileşmeye paralel olarak ürünlerin direncinde de bir artış olduğunu göstermiştir [16].



#### **3.6.4.4 Kaplanmış ark-kaynak elektrotlarında**

Fa Kai ve Hua Ming (1983) tarafından yapılan araştırmalarda, sepiyolitın kütlesel bileşenleri, kristal formları, kuvvetli kohezyonu, akışkanlığı, termal duyarlılığı ve sorpsiyon özellikleri baz alınarak, kaynak ark elektrotlarında kullanılabileceğı belirlenmiştir.

Yapay rutil ve titanyum beyazı kullanımı, sepiyolit kullanmak suretiyle ortadan kaldırılmış ve bu sayede ilmenit tüketimi de önemli ölçüde azalmıştır [2].

#### **3.6.4.5 Biyoreaktörlerde**

Mikroorganizma adsorpsiyonu, sepiyolit kullanılması halinde en yüksek olup, metanojenik bakteriler (methanosarcina) seçimli olarak adsorplana bilmektedir [16].

#### 4. TERMAL (ISIL) ANALİZ YÖNTEMLERİ

Bir minerale veya bir maddeye uygulanan ısı işlemlerle, ısıtma veya soğutma sırasında meydana gelen reaksiyonlar nedeni ile olan kütle ve enerji değişimleri bulunmasında kullanılan yöntemlere, ısı analiz yöntemleri denir [32].

Termal analiz metotları polimerlerin, alaşımların, killerin, minerallerin komplekslerinin, tuzların, tuz karışımlarının, farmasötiklerin incelenmesinde ve kalite kontrol amaçlı kullanılır.

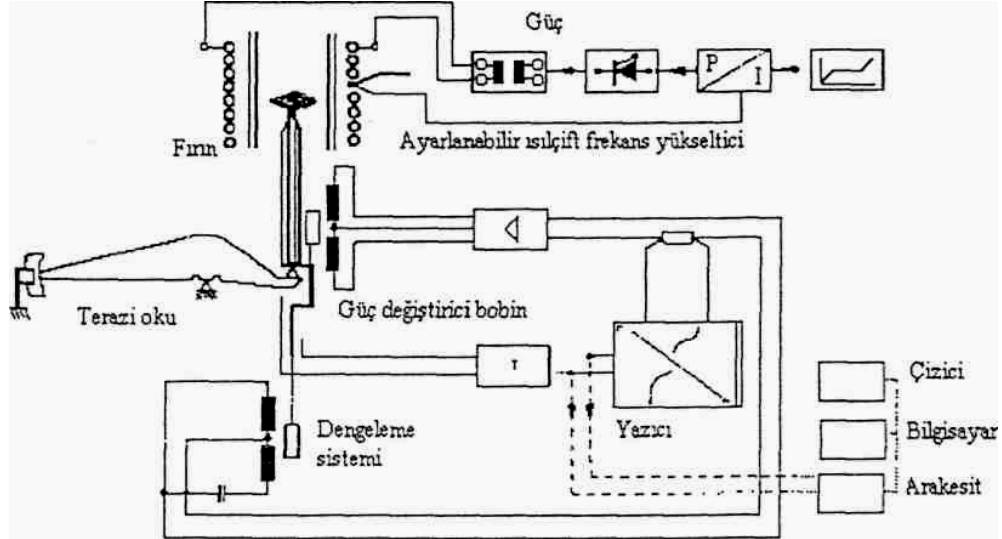
En yaygın olarak kullanılan yöntemler, maddenin bileşimi konusunda en doğru sonuçları veren TG (termogravimetri), DTA (diferansiyel termal analiz) ve DSC (diferansiyel taramalı kalorimetri) dir. Bunlar günümüzde ayrı ayrı uygulanabildiği gibi aynı örneğin, her üç ısı eğrisi ile fırın sıcaklığının değişiminin aynı anda kaydedildiği karışık sistemler olarak da uygulanabilmektedir [33]. Birçok durumda tek bir ısı analiz yönteminin uygulanması araştırma konusu olan madde ile ilgili yeterli bilgi vermemektedir. Bu nedenle, TG verilerine DTA verileri de eşlik etmektedir. Isı analiz sonucu oluşan eğrilerin doğruluğu ve tekrarlanabilirliği, eğrilerin şekillerini ve karakteristik sıcaklıklarını etkileyen birçok deneysel faktörlere bağlıdır [32].

##### 4.1. TGA (Termogravimetrik) Analiz

Termogravimetri, gelişimi tartılabilir bir değişimle meydana gelen bütün fizikokimyasal sistemler için uygulanabilir [34-36]. Termogravimetrik analiz yönteminin oluşması konusunda çalışmalarda bulunmuş Duval'e göre aralıksız ölçüm fikri, yirminci yüzyılın başlarında ilk olarak Nemst ve Riesenfeld (1903)'den gelmektedir. Bunun sonucunda ısı dengelerin Honda (1915) tarafından bulunması ile bu yöntem oluşturulmuştur [34].

Bu yöntemde programlı olarak arttırılan veya azaltılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütlede meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenecektir. Sonuçta elde edilen sıcaklık kütle eğrilerine *termogram* veya *termal bozunma eğrileri* denilir. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kayıpları genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin

yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasıdır [37]. Şekil 4.1'de yöntemde kullanılan cihazın şematik bir gösterimi verilmiştir.



Şekil 4.1. Termogravimetri; fonksiyonları ve bileşenleri [38].

Termogravimetri cihazı hassas bir terazi, iyi bir fırın, kütle ve sıcaklık değişimini otomatik olarak kaydeden bir sistem, inert gazlı bir temizleyici ve analiz sırasında gaz kesebilen veya değiştirebilen parçalardan oluşmuştur [37].

Kullanılan numune miktarı 5mg ile 50mg arasında değişmektedir. Örneğin koyuluğu özel örnek kabı ortamda oluşacak gazları adsorplamamalıdır ve hiç bir şekilde kataliz etkisi taşımamalıdır. Bu örnek kabı terazinin içerisine yerleştirilir. Terazinin örnek koyulan kısmının dışındaki diğer bütün kısımları fırından izole edilmiştir. Terazi kolları elektromıknatısın kolları arasına yerleştirilmiş bir kola tutturulur. Elektromıknatıstan geçen akım elektrik sinyali olarak kaydedilir [37].

Sistemdeki fırın 25-1600°C arasında, sıcaklığın istenilen sürelerde istenildiği kadar artırılabilir [37].

Örneğin oksijenle teması sonucunda oluşacak olan yanma olayını engellemek için sistemden azot veya argon gazı geçirilmelidir. Ayrıca fırın içerisinde oluşan parçalanma ürünlerinin fırın içerisinde kalması, parçalanmanın

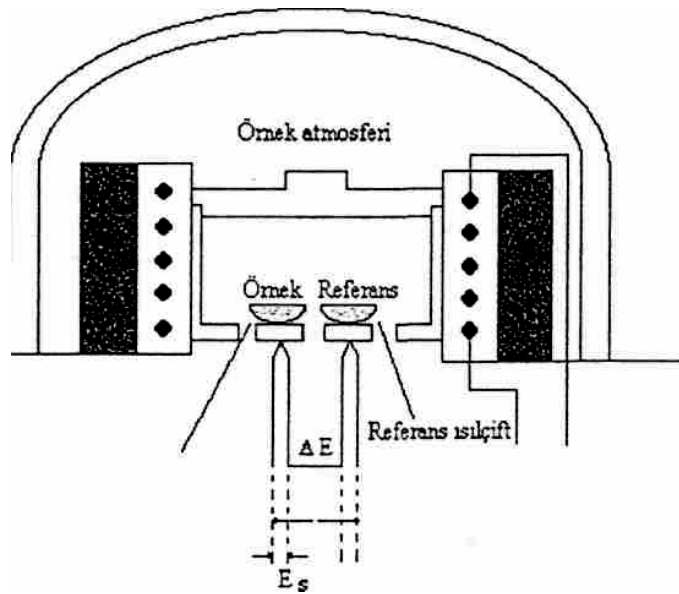
daha yüksek sıcaklıklarda oluşmasına neden olur. Bu nedenle de sistemden sürekli inert geçirilerek fırının içi temizlenmelidir. Böylece parçalanma daha düşük sıcaklıklarda başlar ve biter [37].

Yapılan çalışmaya bağlı olarak termogravimetrik analiz üç değişik şekilde uygulanır.

1. Örneğin kütlesinin sabit sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedildiği “izotermal termogravimetri”,
2. Örneğin, artan bir seri sıcaklıktan her birinde kütlesi sabit kalana kadar ısıtıldığı "quasi-izotermal termogravimetri",
3. Örneğin sıcaklığı önceden belirlenmiş bir şekilde (tercihen doğrusal hızla) değiştirilen bir ortamda ısıtıldığı "dinamik termogravimetri" (Dinamik termogravimetri genellikle TGA olarak adlandırılmaktadır) [32].

#### 4.2. DTA (Diferansiyel Termal Analiz)

Bu termal analiz yöntemi; ısıl açıdan inert davranan referans bir madde ile analizi yapılmak istenen örneğin, kontrollü olarak ısıtılan veya soğutulan bir ortamda aynı sıcaklık değişimine maruz bırakıldıklarında aralarında oluşan sıcaklık farkının kaydedilmesidir [39]. Bu yöntemde kullanılan cihaza ait bir gösterim Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Diferansiyel ısı analiz cihazı [40].

DTA tekniğinde, ayrı ayrı tutucularda bulunan örnek materyal ve de inert referans (kalsine edilmiş alüminyum ya da kaolenit) materyali aynı kaynak tarafından adım adım dereceli olarak ısıtılır. Thermocouple test materyali ve de referans materyaline yerleştirilir. Test edilen örnekte gerçekleşen termal reaksiyon (ki bu reaksiyon endotermik ya da ekzotermik olabilir) iki tutucuda thermocouple tarafından ölçülen sıcaklıkların arasındaki farkın artışına sebep olur. Eğer, test örneği ve de referans materyalinden elde edilen sıcaklıklar arasındaki fark (DT) referans materyalinden elde edilen sıcaklığa (T) karşı işaretlenirse DTA eğrisi elde edilir. Örneğin bulunduğu tutucuda herhangi bir termal reaksiyon oluşmadığı müddetçe T eksenine paralel düz bir çizgi kaydedilir. Termal bir reaksiyon oluştuğunda DTA eğrisi üzerinde bir pik oluşur. Bu pik ekzotermik ya da endotermik olabilir ve de pike ait olan, sırasıyla ortaya çıkan ya da absorblanan enerjinin büyüklüğüyle orantılıdır [41].

Endotermik prosesler negatif, egzotermik prosesler ise pozitif sıcaklık farkına neden olmaktadır. Sıcaklığın neden olduğu fiziksel veya kimyasal reaksiyon; sıcaklığın ve zamanın bir fonksiyonu olduğu eğride [  $AT=f(t)$  ] bir maksimum oluşmasına neden olur. Bu maksimumdan yararlanarak sıcaklık ve dönüşüm hızı hakkında bilgi oluşturulur. Çizilen eğriye DTA eğrisi denir; sıcaklık farkı (AT) ordinatta , zaman veya sıcaklık ise apsiste yer alır ve soldan sağa artar.

DTA yöntemi ile incelenebilen endotermik reaksiyonlar, dehidratasyon, (absorbe edilmiş ve yapıya bağlı suyun,  $H_2O$  veya OH olarak uzaklaşması) yapısal bozunma, erime, buharlaşma, süblimasyon, ısı etkisi ile olan yapısal dönüşmeler, manyetik dönüşme (ferromanyetik bir maddenin manyetiklik özelliğinin giderilmesi) ve indirgemedir. Egzotermik reaksiyonlar ise oksidasyon (yanma), dondurma prosesleri, kristal yapının yeniden düzenlenmesi ve soğuma sırasında olan yapısal dönüşümlerdir [37].

Modern cihazlarda DTA ile TGA eş zamanlı olarak kaydedilir. Eş zamanlı kaydedilen DTA-TGA kullanılarak, faz dönüşümüne bağlı olarak oluşan ve de ağırlık kaybına bağlı olarak oluşan pikleri birbirinden ayırt etmek mümkündür. DTA, kil minerallerini termal reaksiyonlarının çalışılmasında geniş bir şekilde kullanılmaktadır.

Bu reaksiyonlar arasında; adsorblanmış suyun dehidrasyonu, kil metafazı dönüşümünü takiben oluşan dehidroksilasyon kil iskeletine ait olan hidroksillerden suyun oluşumu ve metafazın kristalin fazına yeniden kristalleşmesi bulunmaktadır. Metafazın yeniden kristalleşmesi ekzotermik bir reaksiyon iken diğer ikisi endotermiktirler.

DTA' da ki pik sıcaklıkları her mineral için karakteristiktir ve de DTA eğrileri bir çok kil tipinin tanımlanması ve tespiti için geçerli ve kabul gören eğrilerdir. Eş zamanlı DTA-TGA, şişen ve şişmeyen kil minerallerini birbirinden ayırmak için kullanılmıştır. 100°C civarında oluşan yoğun endotermik su oluşumunu işaret eden bir pik ve bununla birlikte gözlemlenen önemli ölçüdeki ağırlık kaybı, şişen kil mineralleri için oldukça karakteristiktir. Şişmeyen minerallerde de bu pik gözlemlenebilir ancak hem çok zayıftır hem de eşlik eden ağırlık kaybı oldukça azdır. Şişmeyen killerin DTA-DTG eğrilerinde gözlemlenen bu pikin oluşum nedeni, yüzeysel suyun buharlaşmasıdır. Termal analiz öncesinde, örneğin 80°C'de mesela bir vakum altında kurutulması ile bu problem halledilebilir [41].

#### **4.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimeri (DSC)**

Son yıllarda DTA ile yapılan analizlerde örneğe ait olarak elde edilen enerji oluşumu ya da absorblanması ile ilgili ölçüm değerlerinin hassasiyetinin artırılması yönünde çok büyük gelişmeler olmaktadır. Günümüzde önceleri genellikle DTA'nın kullanılmakta olduğu bir çok uygulamada, DSC yani, “Diferansiyel taramalı kalorimetre” kullanılmaktadır [41].

DSC, test edilecek madde ile referans arasındaki sıcaklık farkını sıfır yapmak için gerekli enerjinin zaman ya da sıcaklığa karşı kaydedilmesidir. Bu yöntem entalpi değişimleri hesaplanmasında kullanılır.

Bu yöntemde yönteminde, örnek ve referans maddeleri, farklı ısıtıcı ve sıcaklık ölçerlerle irtibatlıdır. Her iki maddeye, hızı elektronik olarak kontrol edilen enerji verilerek sıcaklıklarının değişmemesi sağlanır. DSC eğrisinin ordinatı, referans sıcaklığa göre, örnek tarafından absorblanan bağıl enerji hızını gösterir. Bu hız doğal olarak örnek maddenin ısı kapasitesine bağlıdır [42].

DSC cihazları örnekleri 700°C'ye kadar ısıtılabilme özelliğine sahiptirler ancak son yıllarda örneklen 1600°C'ye kadar ısıtılabilen bazı DSC cihazları yapılmıştır. Ama şu ana kadar ki bilğimiz dahilinde bu cihazların organo-clay kompleksleri için kullanılmadığını söyleyebiliriz [41].

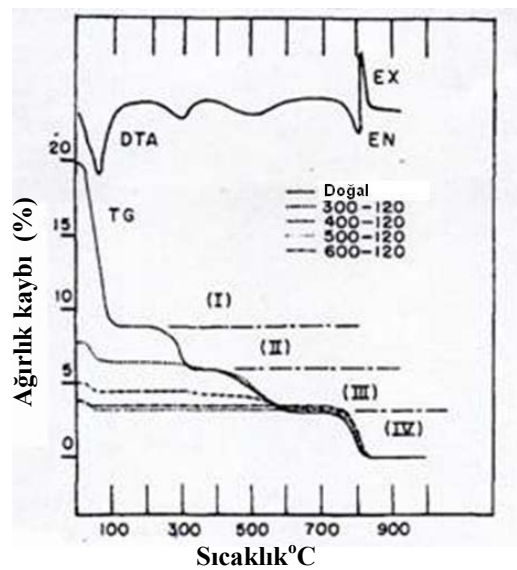
Reaksiyonun başladığı sıcaklık "onset temprature" olarak tanımlanır. Örnek madde ile referans maddede meydana gelen reaksiyon tarafından oluşturulan sıcaklığın (ya da absorpsiyonun) oranı, sıcaklık miktarının örnek ve referans arasındaki sıcaklık farkına ait orana eşit olduğunda maksimum ya da minimum pikler elde edilir. Böyle bir maksimumda reaksiyon tamamlanmaz [41].

## 5. SEPIYOLİTİN TERMAL DAVRANIŞI

Sepiyolitın yapısında bulunan hidroskobik su, zeolitik su, bağlı su ve hidroksil suyu mineralden dehidrasyon işlemiyle uzaklaştırılır. Farklı su molekülleri, farklı ısılarda mineralden ayrılır. Hidroskobik suyun miktarı, çevresel neme bağlıdır ve minerali düşük ısılarda terk eder. Kanal tipi boşluklarda bulunan zeolitik su, oda ısısının üzerine çıktığında minerali terk etmeye başlar. Bağlı ve yapısal su ise, daha yüksek sıcaklıklarda yapıdan uzaklaşmaktadır [20]. Bu uzaklaşma sırasında kanallarda kristal yapı değişimleri nedeniyle bozulma oluşurken, dehidrasyon süresince yüzey alanı ve gözenek yapısında değişiklikler gerçekleşmektedir. Ayrıca asit ve baz muameleleriyle sepiyolitın saflaştırılması işleminde de, sepiyolit mineralinin gözenek yapısında ve fizikokimyasal özelliklerinde değişiklikler meydana gelmektedir [20].

Sepiyolitın termal davranışı bir çok yayının inceleme konusu olmuştur ve bu çalışmalarda, termal işlem sırasında sepiyolitın yapısında meydana gelen morfolojik değişiklikler daha fazla incelenmiştir.

Nagata ve ark. (1974) yapmış oldukları termogravimetrik analizde, sepiyolit mineralinin dehidrasyonu dört adımda gerçekleşmiştir (Şekil 5.1.) [26]. Çizelge 5.1’de, dehidrasyona uğrayan doğal sepiyolitın % kütle kayıpları verilmiştir.



**Şekil.5.1.** Doğal sepiyolit ve ön işleme tabi tutulan sepiyolitın DTA ve TG eğrileri [26].

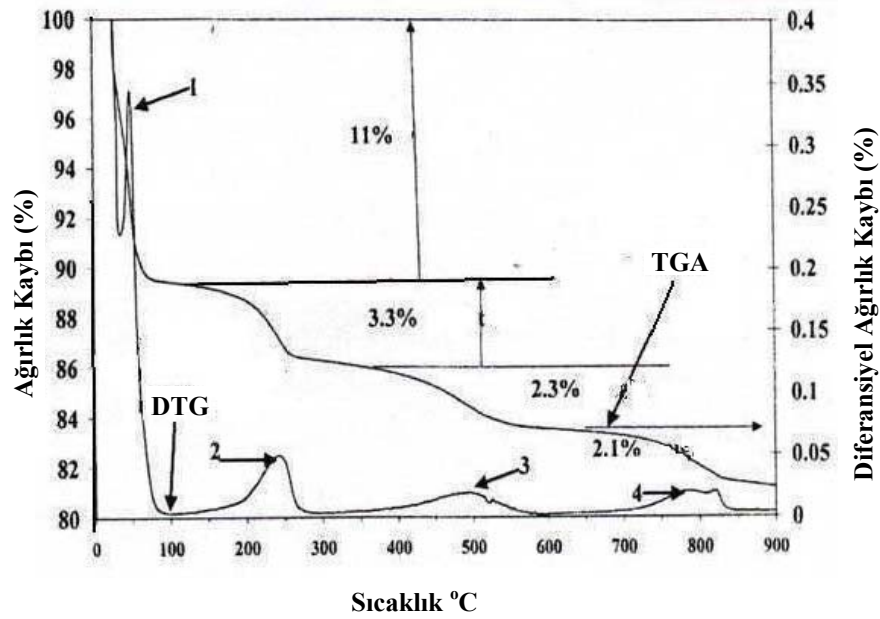


Çizelge 5.1. Doğal sepiyolitın TG analizi verileri [26].

|                 | 200°C<br>(%) | 200-380°C<br>(%) | 380-680°C<br>(%) | 680-900°C<br>(%) | Toplam ağırlık<br>kaybı (%) |
|-----------------|--------------|------------------|------------------|------------------|-----------------------------|
| Doğal Sepiyolit | 11.1         | 2.90             | 2.90             | 3.38             | 20.28                       |

Şekil 5.1’de hem hidroskopik hem de zeolitik su 200°C’nin üzerinde yapıdan uzaklaşırken, 250°C-450°C arasındaki sıcaklıklarda bağlı su uzaklaşmaktadır. Daha kuvvetli olarak bağlı olan suyun ve hidroksil birimlerinin ise, 450°C-610°C arasındaki sıcaklıklarda yapıdan ayrıldığı gözlemlenmiştir.

Frost ve Ding (2003), İspanya’dan elde ettikleri bir sepiyolit için dört farklı ağırlık kaybı olduğunu belirtmişler ve bunların iki tanesini dehidrasyona iki tanesini de dehidroksilasyona atfetmişlerdir (Şekil 5.2.) [18].

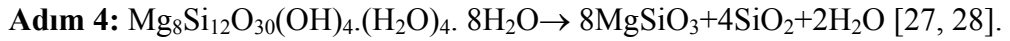
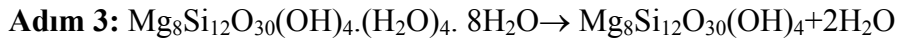
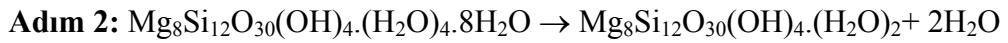
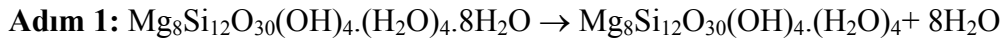


Şekil 5.2. Sepiyolitın termogravimetrik (TGA) ve diferansiyel termogravimetrik (DTG) analiz eğrileri [18].

İlk adım 50°C’de meydana gelmiş olup adsorplanmış olan su kaybına karşılık gelmektedir. İkinci adım 246°C’de, üçüncü adım ise 450-494°C’de gözlemlenmiş ve bu durumun üst üste oluşan iki ağırlık kaybının bir karışımı olduğunu belirtmişlerdir. Dördüncü adım ise, 787-820°C sıcaklık aralığında gözlemlenen üst üste binmiş kompleks iki ağırlık kaybını göstermektedir. Bunun üzerine Nagata ve arkadaşları, bir sepiyolitın dehidrasyon ve dehidroksilasyonu için bir adımlar takımı önermiştir [26]. Bu adımlar;

- a) Adsorbe edilmiş su kaybına
- b) Hidrasyon su kaybına
- c) Bağlı su kaybına
- d) Dehidroksilasyon aracılığıyla su kaybına karşılık gelmektedir.

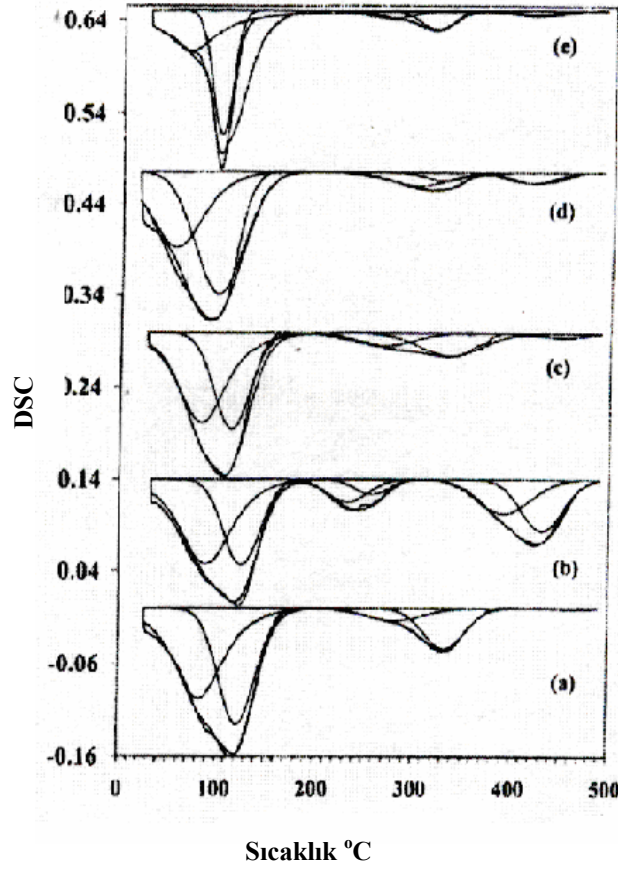
Bu durumu ise, aşağıdaki kimyasal denklemler ile ifade etmişlerdir:



Bu denklemlere göre eğer sepiyolit için  $(\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$  formülü kullanılırsa, teorik olarak I. adım için ağırlık kaybı %11.0 olması gereklidir. Sepiyolit için TGA eğrisinde gözlenen % ağırlık kaybı, %11 dir. 2. adım için teorik ağırlık kaybı, %2.76 dır ve gözlenen %3.3 değeri ile kıyaslanmıştır. 3. adımda teorik ağırlık kaybı, %2.76 olmalıdır ve %2.3 olarak gözlemlenmiştir. Son ağırlık kaybı ise, %5.21 olmalıdır. Ancak sadece %2.1 ağırlık kaybı belirlenmiştir. Böylece burada tahmin edilen ve gözlemlenen ağırlık kaybı değerleri arasında, makul bir uyum bulunmaktadır. Deneysel olarak belirlenen ağırlık kaybının, tahmin edilenden daha az olarak gözlenmesi, sepiyolit yapısındaki bağlı suyun uzaklaşması ile dehidroksilasyon olayının bir kısmının daha önceki adımlarda gerçekleştiğini göstermektedir. Bu durum, yaklaşık olarak havada 300°C’de yada vakumda < 200°C’ de bağlı suyun yarısı uzaklaştığı zaman, sepiyolitın anhidrit biçimine büküldüğünü gösterir. İndirgenmiş basınç

altında 530°C’de arta kalan suyun uzaklaşması ise, biraz daha fazla yapısal değişiklikler meydana getirmektedir. Yapıdaki geriye kalan su ise, gerçek bir anhidrit yapı elde etmek için vakum altında yaklaşık olarak 500°C’de önemli yapı değişikliklerine neden olmadan yapıdan uzaklaşmıştır. İnfrared analiziyle de, kısmen dehidre olmuş sepiyolitın hegzagonal boşluklarda tutulan bağlı suyu ile bükülmüş bir yapı olduğu kanıtlanmıştır [25, 26].

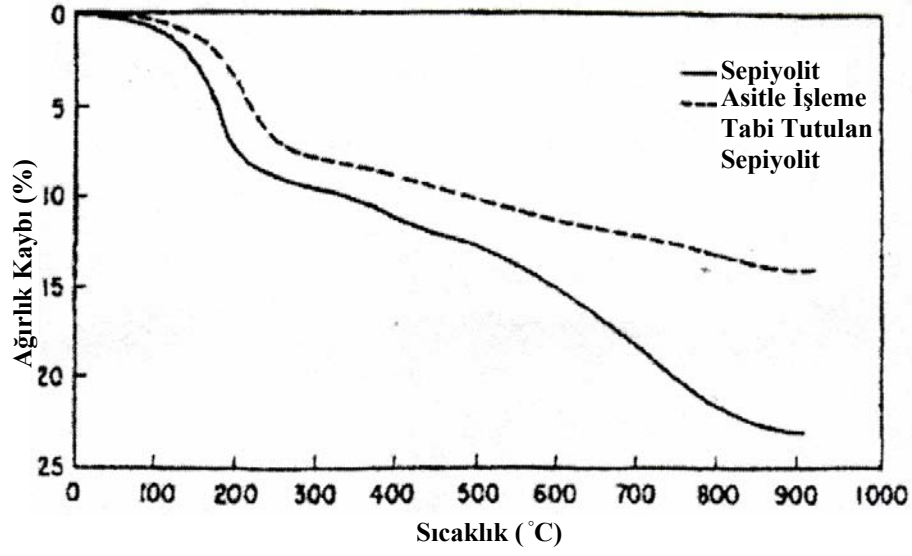
Frost ve Ding (2003), çeşitli yörelerden elde edilen sepiyolitın numunelerinin, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) eğrilerini elde etmişlerdir (Şekil 5.3) [18]. Burada 50-500°C aralığında 3 tip sepiyolit numunesi için, altı tane endoterm piki gözlemlenmiştir. İki endotermin üst üste gelmesiyle oluşan temel endotermin, yaklaşık olarak 83-89°C ve 100-122°C’de odaklandığı gözlemlenmiştir. Bu iki endoterm, adsorplanmış ve zeolitik veya kanal suyu atfedilmiştir. Bu iki endoterm, aynı zamanda sepiyolitlardan suyu uzaklaştırmak için gereken ısıнын %80’nini oluşturmaktadır. Bu değerler termogravimetrik analizden elde edilen verilerden daha yüksektir. TGA deneylerinde, ilk ağırlık kaybı 50-60°C bölgesinde ve ikincisi 100°C’nin üzerinde gözlenmiştir. Üçüncü endoterm 257-300°C bölgesinde olup, bu endotermin kimyasal olarak bağlı suyu uzaklaştırmak için gerekli olan ısıyı ifade ettiğini belirtmişlerdir. Geniş olan bu endoterm, ısı akışının %3.8 ve %6.6’sını oluşturmaktadır. Bir diğer endoterm, 316-335°C bölgesinde gözlenmiş olup, ısı akışının %10-11.4’ünü oluşturmaktadır. Ayrıca bu endoterm, TGA eğrisindeki 339-357°C bölgesinde gözlemlenen ağırlık kaybı adımı ile uyumludur. En yüksek sıcaklık endotermin, 416-452°C sıcaklık bölgesinde gözlemlenmiş olup, küçük bir endotermik piktir.



Şekil 5.3. Çeşitli yörelerden alınan sepiyolitlerin DSC analizi [18].

DSC deseni, (a)'da tipik bir yüksek magnezyum sepiyolitini göstermektedir. Saf sepiyolit için endotermiler daha yüksek sıcaklıkta belirlenmiştir. Eğer magnezyumun bir kısmı Fe ve Al gibi başka katyonlar ile yer değiştirirse, DSC deseni (b)'de görüldüğü gibi elde edilir. Böyle yer değişikliği, sepiyolit yapılarını trioktahedralden dioktahedrale değiştirir. Bu yapısal değişim, endoterm durumunu etkilemektedir [17].

Balcı (1999) yapmış olduğu çalışmada, kullanılan sepiyolit mineralinde bulunan hidroscopik ve zeolitik suyun yapıdan 220°C civarında, %8.70 kütle kaybı ile uzaklaştığını gözlemlemiştir (Şekil 5.4.) [25].



Şekil 5.4. Doğal sepiyolit ve asitle işlem görmüş sepiyolit numunelerinin termal davranışı [25].

Sepiyolit yapısında magnezyum koordinasyonunda bulunan bağlı su, yapıyı iki basamakta terk etmiştir. Literatür çalışmaları, bağlı suyun ilk yarısının 250°C-450°C sıcaklık aralığında yapıdan ayrıldığını göstermektedir. Bu analiz de benzer bir davranış sergileyerek, bağlı suyun bir kısmı yapıyı 450°C sıcaklığa kadar yaklaşık %5.4 kütle kaybı ile terk etmiştir. Bağlı suyun bir kısmının minerali terk etmesi ile, sepiyolit kristal yapısında yeni düzenlemeler oluştuğu ve yapı kanallarında değişiklikler meydana geldiği saptanmıştır. Meydana gelen kristal yapı çökmesi, aktivasyon hızını etkileyerek yapıda kalan bağlı suyun kopartılmasını ve kristal yapı içerisindeki küçük gözeneklerden kanal boşluklarına taşınarak mineralden ayrılmasını zorlaştırmıştır. Literatür çalışmaları, bağlı suyun tamamının 750°C sıcaklığa kadar minerali terk ettiğini göstermektedir. Çalışmada 450°C sıcaklık civarında kütle kaybı yaklaşık sabit kalarak, bağlı suyun geri kalan kısmının yapıyı yeniden terk etmeye başlaması ile, kütle kaybının tekrar değişmeye başladığı gözlemlenmiştir. Yaklaşık %8.5'lik ilave kütle kaybı ile bağlı suyun yapıyı terk etmesi 750°C sıcaklığa kadar devam etmiştir. Hidroksil suyunun sepiyolit mineralini terk etmesi, yaklaşık %1.5 kütle kaybı ile 850°C sıcaklıkta tamamlanmıştır.

Son olarak 900°C sıcaklıkta aktivasyonun tamamlanabilmesi için yarım saat bekletilen numunelerde, ilave kütle kaybının olmadığı saptanmıştır [25].

Jounes ve Galon (1998) ile Nagata ve ark.(1974) yapmış oldukları analizde, 300-350°C sıcaklıkta magnezyum kordinasyonunda bulunan dört su molekülünden ikisi yitirildiği sırada, sepiyolit yapısında oluşan ilk yapısal değişikliği gözlemlemişlerdir. Sıcaklık muamelesine devam ettiklerinde ise; diğer iki su molekülünün kaybının 500°C civarında gerçekleştiğini ve yapıda bükülme olduğunu belirtmişlerdir. Yapı bükülmesinin, sepiyolit mineralinin adsorpsiyon özelliklerinin azalması ile ilişkili olduğunu, bunun sebebinin ise ısı muamelesine devam ettikçe kanalların daha da daralıyor olmasına ve yüzey yarıklarının sinterleşmesine bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Sıcaklığın daha da artırılarak 800°C'ye getirilmesiyle yapının dehidroksilasyonuna ve bunun sonucunda da klinoenstatit oluşumuna neden olduğunu belirtmişlerdir [15, 26].

Vivaldi ve ark.(1969), hidroskopik suyun nem oranına bağlı olan miktarını sepiyolit üzerinde adsorbe edip, hidroskopik suyu düşük sıcaklıklarda desorbe etmişlerdir. Oktahedral tabakalardaki dar, düzenli kanalların içerisinde bulunan zeolitik suyun 100°C'nin çok az üzerindeki sıcaklıklarda degass işlemi ile yapıdan uzaklaştırılmasıyla, sepiyolit yüzey alanının arttığını gözlemlemişlerdir. Oktahedral tabakaların köşelerinde sorplanan su molekülleri, bağlı suyu oluşturmaktadır. 300°C'ye kadar, zeolitik suyun tümü ve bağlı suyun yaklaşık olarak yarısı yapıdan ayrılmıştır. Bu hidrasyon işlemi sonucunda sepiyolit kristal yapısı belirgin biçimde değişime uğramıştır ve bu durumu kristal bükülmesi olarak adlandırmışlardır. Bağlı suyun geri kalanı ise, önemli yapısal değişimlere neden olmadan yapıdan 300-500°C arasında ayrılmıştır. Dehidrasyonun en son evresinde ise, yapısal su molekülleri 700°C'den büyük sıcaklıklarda yapıdan uzaklaşmıştır. Yüzey alanında belirgin bir azalmaya neden olan enstatitnin oluşumunda, 800°C üzerindeki sıcaklıklarda başladığı gözlemlenmiştir [29].

Yeniol (1986), sepiyolit numunelerinde termal aktivasyon sırasında oluşan kristal yapı değişikliklerini incelemiş ve 950°C'lik bir ısı aktivasyonu ile %19'luk bir ağırlık kaybı tespit etmiştir. Isıl bozulma sırasında asitle önceden aktiflenmiş olan sepiyolit gözenek yapısında oluşan değişiklikler de, Çampela

ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır. Dellaçailerie ve Fripat, yüzey alanının 100°C’de 300’e arttığını ve da sıcaklık 500°C’ye çıkarıldığında ise yüzey alanının hızlı bir şekilde 150’ye indiğini göstermiştir [30].

Prost (1975), 200°C’nin altında yapılan termogravimetrik analizler sonucunda başlangıçta oluşan %12’lik ağırlık kaybının, kanallarda bulunan zeolitik suyla ilgili olduğunu belirtmiştir. 200°C ile 600°C’e arasında oluşan daha sonraki %6’lık ağırlık kaybını ise, talk şeritlerinin uçlarında bulunan Mg’a bağlı bulunan suyun uzaklaşmasına atfetmiştir. 600°C’nin üzerindeki ısılarda oluşan yaklaşık %3’lük son ağırlık kaybının mineralin dehidroksilasyonuna bağlı olabileceğini ileri sürmüşlerdir. Burada bahsedilen zeolitik suyun, oda ısısında basit bir işlem ile de uzaklaştırılabileceğini, 350°C’nin üzerinde oluşan ikinci dehidrasyon ile aynı anda sepiyolitın susuz sepiyolite dönüştüğünü, bu halde talka benzer tabakaların birbirine doğru büküleceğini belirtmişlerdir [31].

## 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 6.1. Sepiyolit Numunelerinin Çeşitli İyon Değiştirilmiş Formlarının Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan sepiyolit Kaymaz yöresinden alınmış olup kimyasal bileşimi Çizelge 6.1’de verilmiştir.

**Çizelge 6.1.** Sepiyolit kimyasal analiz değerleri ( % Ağırlık olarak )

| İçerik                         | (%)   |
|--------------------------------|-------|
| Na <sub>2</sub> O              | 0.09  |
| MgO                            | 22.28 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.36  |
| SiO <sub>2</sub>               | 13.24 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.009 |
| SO <sub>3</sub>                | 0.03  |
| K <sub>2</sub> O               | 0.15  |
| CaO                            | 23.18 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.08  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.51  |
| H <sub>2</sub> O               | 39.02 |

Modifikasyon işlemleri sırasında, 5 gr sepiyolit 100 ml’lik deiyonize su ile hazırlanan 1M’lik tuz çözeltileri ile işleme tabi tutulmuştur. Numuneler önce 0,1N’lik HCl asit çözeltisi ve daha sonrada deiyonize su ile yıkanarak safsızlıkları giderilmiştir.

Sepiyolit numuneleri 1M NaCl KCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, çözeltileri ile modifiye edilmiştir. 63µ < parçacıkları içeren sepiyolit tozları, 1M NaCl, KCl CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> ve çözeltileri içerisinde 100°C’de 8 saat değiştirilmiştir. İyon değişimi işleminden sonra elde edilen Na-, K-, Ca-, Mg- formundaki sepiyolitler kaynamış deiyonize su ile tekrar tekrar yıkanarak 110°C’de 16 saat etüvde kurutulmuştur. Bu işlemler sonucunda numunelerin Na<sup>+</sup> ( Na-KS ), Ca<sup>+2</sup> (Ca-KS ), Mg<sup>+2</sup> (Mg-KS) ve K<sup>+</sup> ( K-KS) formları hazırlanmıştır.



## 6.2. Numunelerin DTA–TGA Yorumları

TGA–DTA deneyleri, Setsys Evolution Seteram termal analiz cihazında eş zamanlı olarak yapılmıştır. Yaklaşık olarak 30mg zeolit ve aynı miktarda  $Al_2O_3$  referans maddesi kullanılmıştır. Sıcaklık  $10^{\circ}C/dak.$  ısıtma oranında,  $30^{\circ}C$ 'den  $1000^{\circ}C$ 'ye kadar arttırılmıştır.

### 6.2.1. Doğal sepiyolit DTA –TGA yorumu

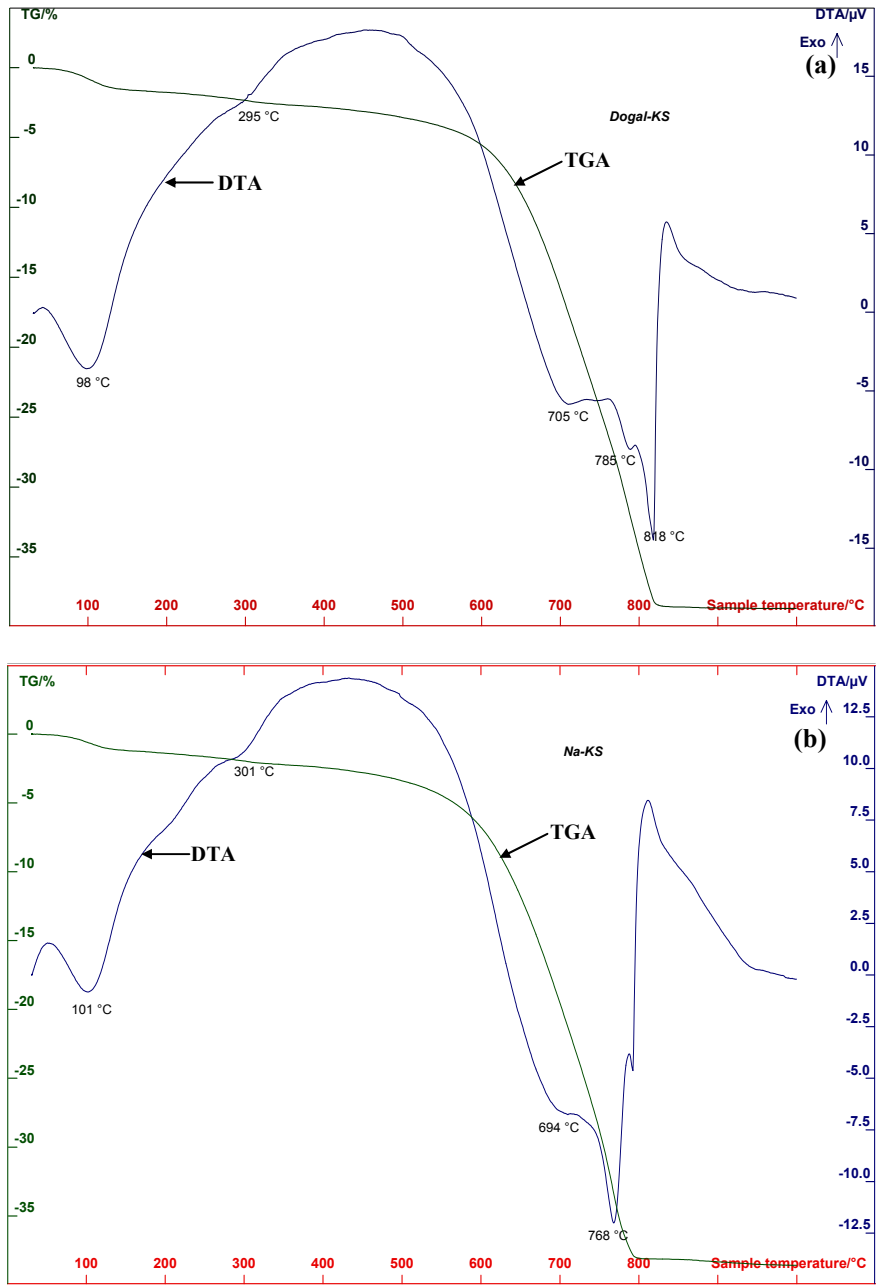
Doğal sepiyolit numunesinde  $98^{\circ}C$ 'de, %1.77 kütle kaybına karşılık gelen hidroscopik ve zeolitik su kaybını gösteren endotermik bir pik belirlenmiştir (Şekil 6.2.1).

Sepiyolit yapısında magnezyum koordinasyonunda bulunan bağlı su yapıyı  $295^{\circ}C$  ve  $705^{\circ}C$  sıcaklıkta olmak üzere iki adımda terk etmiş olup, toplam %20.10'luk kütle kaybını gösteren iki endotermik pike karşılık gelmektedir. Bağlı suyun yapıyı terk etmesi,  $750^{\circ}C$ 'ye kadar devam etmiştir.

$785^{\circ}C$  ve  $818^{\circ}C$ 'de görülen endotermik pikler ise, hidroksil su kaybını göstermekte olup, bu kayıp %16.79'luk kütle kaybına karşılık gelmektedir.

### 6.2.2. Sepiyolitinin Na–KS ( 1M NaCl ) formunun yorumlanması

Şekil 6.2.1'de, sepiyolit Na–KS formunun DTA ve TGA verileri görülmektedir. Na–KS numunesinde,  $101^{\circ}C$  sıcaklıkta hidroscopik ve zeolitik su kaybına karşılık gelen bir endotermik pik görülmüştür. Bu pike karşılık gelen kütle kaybı, %1.28'dir. İkinci ve üçüncü endotermik pik ise, bağlı suyun  $301^{\circ}C$  ve  $694^{\circ}C$ 'deki sıcaklıklarda iki adımda olacak şekilde  $750^{\circ}C$ 'ye kadar, %25.41'lik kütle kaybı ile yapıdan tamamen ayrıldığını göstermektedir.  $768^{\circ}C$ 'de görülen endotermik pik de, hidroksil su kaybına karşılık gelmekte olup, %11.57'lik kütle kaybını göstermektedir.



Şekil 6.2.1. (a) Doğal sepiyolit ve (b) Na-KS iyonik formunun DTA–TGA eğrileri

### **6.2.3. Sepiyolitın Ca–KS ( 1M CaCl<sub>2</sub> ) formunun yorumlanması**

Sepiyolitın Ca–KS numunesinde ilk endotermik pik 104°C’de olup, bu sıcaklıkta hidrooskopik ve zeolitik su yapıyı terk etmiştir (Şekil 6.2.2). Bu adımda yapıdan ayrılan su miktarının, %1.57 kütle kaybına karşılık geldiği görülmüştür. 293°C’de ikinci endotermik pik ve 705°C’de üçüncü endotermik pik gözlenmiştir. Bağlı suyun yapıdan ayrıldığını gösteren bu pikler, %21.61’lik kütle kaybına karşılık gelmektedir. 773°C ve 818°C’deki sıcaklıklarda görülen endotermik pikler ise, hidroksil su kaybına karşılık gelmekte olup, %15.30 kütle kaybını göstermektedir.

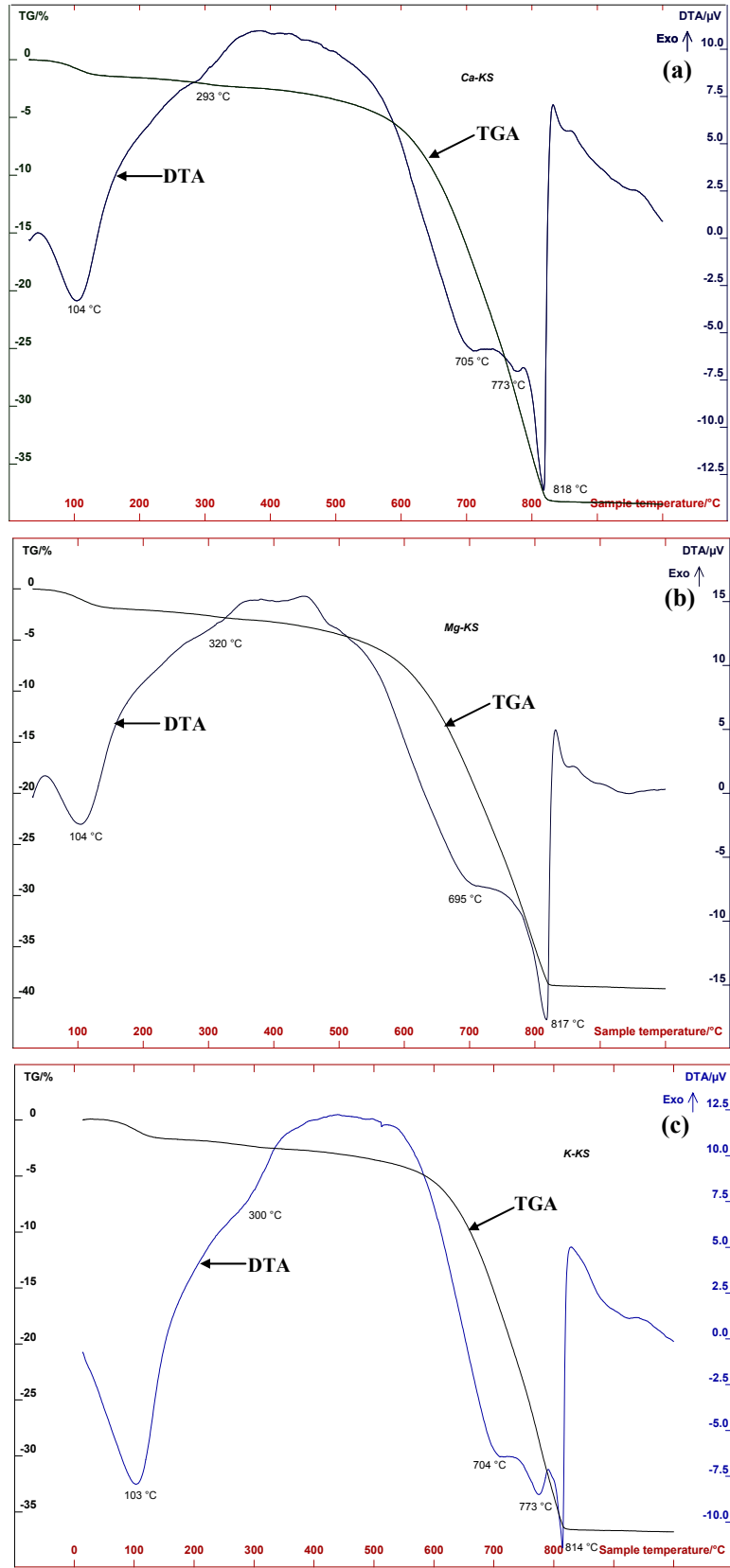
### **6.2.4. Sepiyolitın Mg–KS ( 1M MgCl<sub>2</sub> ) formunun yorumlanması**

Sepiyolit minarelinin Mg–KS formunda başlangıçta oluşan %2.07’lik kütle kaybı kanallarda bulunan hidrooskopik ve zeolitik su kaybıyla ilgili olup, 104°C’de birinci endotermik pike karşılık gelmektedir (Şekil 6.2.2). İkinci ve üçüncü endotermik pik ise, sırasıyla 320°C ve 695°C sıcaklıklarda oluşan ve %25.40 kütle kaybına karşılık gelen Mg’a bağlı bulunan suyun uzaklaşmasıyla gözlemlenmiştir. Son endotermik pik ise, 817°C sıcaklıkta gözlenmiş olup, sepiyolitın hidroksil suyunun uzaklaşmasıyla %11.44’lük kütle kaybını göstermektedir.

### **6.2.5. Sepiyolitın K–KS ( 1M KCl ) formun yorumlanması**

Birinci endotermik pik, %1.86 kütle kaybına karşılık gelen hidrooskopik ve zeolitik suyun yapıyı terk ettiği 103°C’de gözlemlenmiştir (Şekil 6.2.2).

Sepiyolit yapısında bulunan bağlı su ise, yapıyı iki basamakta terk etmiş olup, ilk adım 300°C’de, ikinci adım 704°C’de görülen endotermik pikler ile ifade edilmektedir. 750°C’ye kadar devam eden bağlı su kaybı, %23.45’lik kütle kaybına karşılık gelmektedir. Sepiyolitın hidroksil suyunu kaybettiği dördüncü ve beşinci endotermik pikler ise, sırasıyla 773°C ve 814°C sıcaklıklarda gözlemlenmiş olup, bu piklere karşılık gelen kütle kaybı %11.39’dur.



Şekil 6.2.2. Sepiyolitin iyonik formlarının DTA-TGA eğrileri (a) Ca-KS; (b) Mg-KS; (c) K-KS

Bütün sepiyolit numunelerinde , 820°C civarında keskin bir ekzotermik pik gözlenmektedir. Bu da magnezyum silikat faz değişimini ifade etmektedir. Adı geçen bu faz, bu sepiyolit türünün yeniden kristallenmeye başladığı fazdır.

### **6.3. Numunelerinin DSC Yorumları**

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ( DSC ) deneyleri Seteram DSC - 151R diferansiyel termal analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 30°C ve 550°C arasındaki sıcaklık aralığı, 5°C/dak. ısıtma oranı ile taranmıştır.

#### **6.3.1. Doğal sepiyolit DSC yorumu**

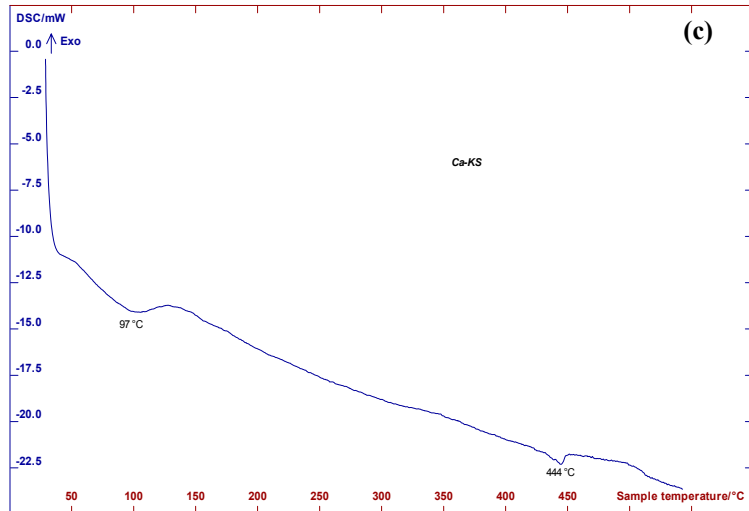
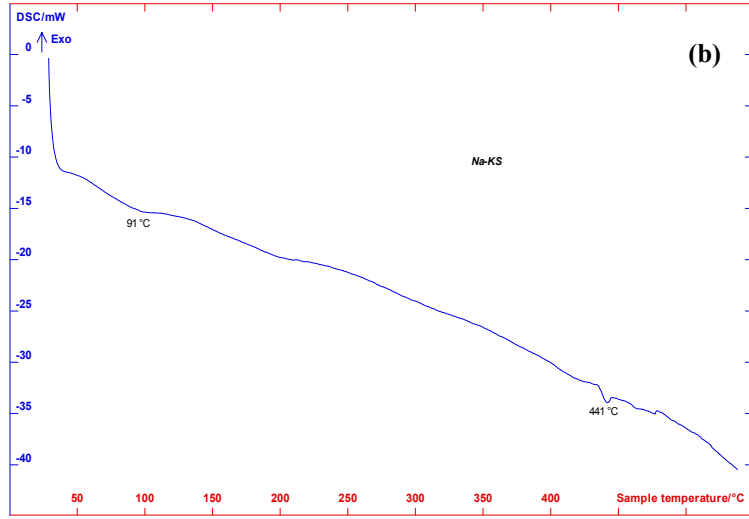
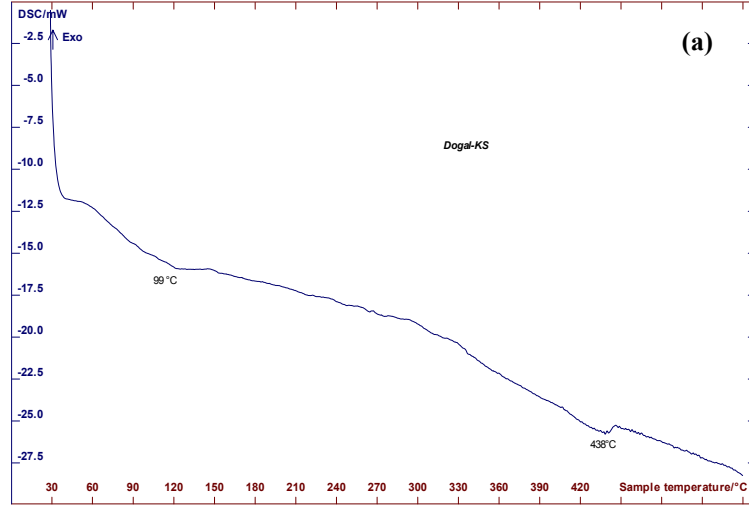
Doğal sepiyolit DSC eğrisinde, 50-500°C aralığında iki tane endotermik pik gözlemlenmiştir (Şekil 6.3.1). İlk endotermik 99°C sıcaklıkta gözlemlenmiş olup, hidrokopik ve zeolitik suyun yapıyı terk etmesinden kaynaklanan ilk ağırlık kaybı için gerekli ısıdır. İkinci endotermik ise, 438°C’de görülmüş olup, bu sıcaklıkta bağlı su sepiyolit yapısından uzaklaşmıştır.

#### **6.3.2. Sepiyolit Na–KS ( 1M NaCl ) formunun yorumlanması**

İlk endotermik pik, 91°C sıcaklıkta gözlemlenmiş olup, bu endotermik kimyasal olarak hidrokopik ve zeolitik suyun, sepiyolit mineralinden uzaklaşması için gerekli ısıdır. Bağlı suyun yapıyı terk ettiği ikinci endotermik ise, 441°C sıcaklıkta meydana gelmiştir (Şekil 6.3.1).

#### **6.3.3. Sepiyolit Ca–KS ( 1M CaCl<sub>2</sub> ) formunun yorumlanması**

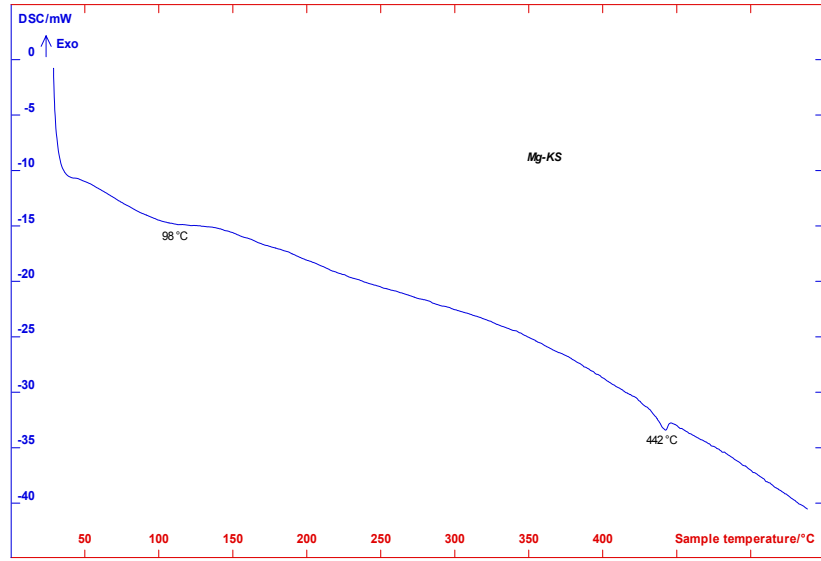
Sepiyolit Ca-KS formu için, iki endotermik piki söz konusudur (Şekil 6.3.1). Birinci endotermik piki 97°C’de, ikinci endotermik piki 444°C sıcaklıkta gözlemlenmiştir. İlk endotermide, ilk ağırlık kaybı olarak adlandırdığımız hidrokopik ve zeolitik su yapıdan uzaklaşırken, ikinci endotermik de, Mg koordinasyonunda bulunan bağlı suyun yapıyı terk ettiği gözlemlenmiştir.



**Şekil 6.3.1.** Doğal sepiyolit ve iyonik formlarının DSC eğrileri  
(a) Doğal-KS; (b) Na-KS; (c) Ca-KS

#### 6.3.4. Sepiyolitın Mg–KS ( 1M MgCl<sub>2</sub> ) formunun yorumlanması

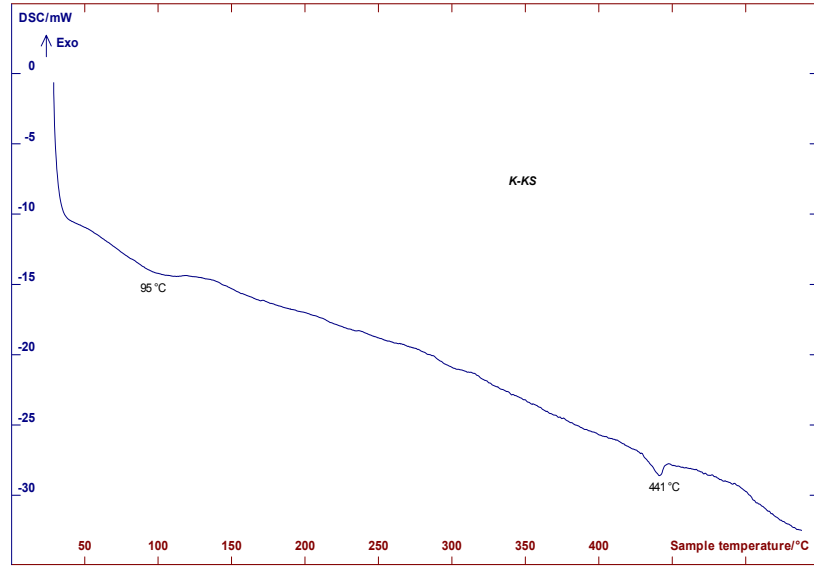
İki endoterm piki gözlemlenmiştir (Şekil 6.3.2). Birinci endoterm piki, sepiyolit minerali yapısındaki zeolitik ve hidroscopik suyunun uzaklaşmasına katkıda olup, 98°C’de gözlemlenmiştir. İkinci endoterm piki ise, bağlı su kaybına katkıda olup, 442°C’de oluşmuştur.



Şekil 6.3.2. Sepiyolitın Mg–KS iyonik formunun DSC eğrisi

#### 6.3.5. Sepiyolitın K–KS ( 1M KCl ) formunun yorumlanması

Şekil 6.3.3’de görüldüğü gibi, yine iki endoterm piki kaydedilmiştir. 95°C’de ilk endoterm piki oluşmuş olup, hidroscopik ve zeolitik su kaybına katkıda bulunurken, 441°C’de oluşan ikinci endoterm piki, bağlı suyun sepiyolit mineralini terk ettiği sıcaklığa karşılık gelmektedir.



Şekil 6.3.3. Sepiyolitin K–KS iyonik formunun DSC eğrisi



## 7. SONUÇLAR

Daha önce de belirtildiği gibi sepiyolit yapısında, değişik kimyasal konumlarda dört çeşit su bulunmaktadır. Isı etkileri ile bu su çeşitleri, minerali terk etmektedir. Yapıdaki konumlarına göre bu moleküllerin, yapıyı terk etme sıcaklıkları farklılıklar göstermektedir. Mineralin yapısında bulunan hidroscopik su, düşük sıcaklıklarda mineral yüzeyini terk etmektedir. Kanal boşluklarında bulunan zeolitik su, oda sıcaklığı üzerinde mineralden uzaklaşmaya başlamaktadır. Kristal yapıda bulunan bağlı su ve hidroksil suyu ise, daha yüksek sıcaklıklarda yapıyı terk etmektedir.

Eskişehir' in Kaymaz yöresine ait doğal sepiyolit ve bu sepiyolitlerin iyon değişimi işleminden sonra elde edilen formları üzerinde yapılan termal analiz çalışmasında, şu sonuçlara ulaşılmıştır (Çizelge 7.1.):

Çalışmada kullanılan doğal sepiyolit ve Na-KS, Ca-KS, Mg-KS, K-KS formları için sepiyolit mineralinde bulunan hidroscopik su ve zeolitik suyun yapı kanallarını boşaltması, 30°C-200°C sıcaklık civarında, yaklaşık %1.28-%2.07 aralığındaki kütle kayıpları ile tamamlanmıştır. Bu kayıp DTA eğrisinde, yüksek bir pik ile gözlenmektedir. Literatür çalışmalarında sepiyolit yapısındaki hidroscopik su ve zeolitik suyun yapıyı terk etmesi 200°C'ye kadar olup, bu çalışmada yaptığımız DTA-TGA analiz verileriyle uyumludur.

Sepiyolit yapısında magnezyum koordinasyonunda bulunan bağlı su, yapıyı iki basamakta terk eder. Bağlı suyun bir kısmının minerali terk etmesi ile, yapıda yeni düzenlemeler oluşmaktadır. Bu düzenlemeler kristal yapıda oluşmakta ve yapı kanalların da değişiklikler yapmaktadır. Literatür çalışmaları, bağlı suyun ilk yarısının yapıyı 250°C-450°C sıcaklık aralığında, tamamının ise, 750°C sıcaklığa kadar mineralden uzaklaştığını göstermektedir. Çalışmada bağlı su kaybı, iki adımda gerçekleşmiş olup ilk adım, 220°C-400°C civarında gözlemlenirken, bağlı suyun tamamı 750°C sıcaklığa kadar yapıdan ayrılmıştır. Bağlı su kaybının tamamı, %20.10 ile % 25.41 kütle kaybı aralığında tamamlanmış olup, bağlı suyun ikinci bölümünün ve hidroksil suyunun uzaklaştırılması DTA eğrisinde yayvan bir eğri ile gözlenmektedir.

Hidroksil suyunun sepiyolit mineralini terk etmesi, doğal sepiyolit ve Ca-KS, K-KS formları dışında tek adımda gerçekleşmiştir. Bu üçü dışındaki numunelerdeki hidroksil su kaybı, 768°C ve 818°C sıcaklık aralığında görülen tek bir endotermik pik ile oluşmaktadır. Ancak Ca-KS ve K-KS formlarında, 773°C ve 818°C sıcaklık aralığında olmak üzere iki adımda gerçekleşmiş olup, diğer numunelerden farklılık göstermiştir. Literatür çalışmalarında hidroksil suyun sepiyolit yapısını terk etmesi 800°C ve 900°C dolayında görülmektedir. Doğal sepiyolit ve iyon değiştirilmiş formları arasında, en az kütle kaybı  $K^+$  formunda (K-KS) %36.70 olarak görülürken, en çok kütle kaybı  $Mg^{+2}$  formunda (Mg-KS) %39.05 olarak görülmüştür (Çizelge 7.1.).

DSC analiziyle, DTA-TGA analizine kıyasla daha küçük sıcaklık aralığı incelenmiştir. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) sonuçlarına bakıldığında ise; doğal sepiyolit ve çeşitli formlarının her biri için 50-500°C bölgesinde iki endotermik pik gözlenmiştir. İlk endoterm 90-100°C sıcaklık aralığında olup, sepiyolit mineralinde hidroskopik ve zeolitik suyun yapıyı terk etmesi, DTA verilerine göre de bu sıcaklıklarda gerçekleştiğinden bu çalışmada elde edilen verilerle uyumludur. Numuneler için ikinci endotermik pikler ise 438°C ve 444°C sıcaklık aralığında olup, bu sıcaklıklar sepiyolit mineralinde Mg koordinasyonunda bulunan bağlı suyun yapıdan uzaklaşması için gerekli ısıyı ifade etmekte ve DTA verileriyle de uyum göstermektedir (Çizelge 7.2.).

**Çizelge 7.1.** Doğal sepiyolit ve iyonik formlarının DTA-TGA verileri

| Numune   | 1.Adım<br>(°C) | Kütle<br>kaybı<br>(%) | 2.Adım<br>(°C) | 3. Adım<br>(°C) | Kütle<br>kaybı<br>(%) | 4. Adım<br>(°C) | Kütle<br>kaybı<br>(%) | 5.Adım<br>(°C) | Kütle<br>kaybı<br>(%) | Toplam<br>Kütle<br>kaybı<br>(%) |
|----------|----------------|-----------------------|----------------|-----------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|----------------|-----------------------|---------------------------------|
| Doğal-KS | 98             | 1.77                  | 295            | 705             | 20.10                 | 785             |                       | 818            | 16.79                 | 38.66                           |
| Na-KS    | 101            | 1.28                  | 301            | 694             | 25.41                 | 768             | 11.57                 |                |                       | 38.26                           |
| Ca-KS    | 104            | 1.57                  | 293            | 705             | 21.61                 | 773             |                       | 818            | 15.30                 | 38.48                           |
| Mg-KS    | 104            | 2.07                  | 320            | 695             | 25.40                 | 817             | 11.44                 |                |                       | 39.05                           |
| K-KS     | 103            | 1.86                  | 300            | 704             | 23.45                 | 773             |                       | 814            | 11.39                 | 36.70                           |

**Çizelge 7.2.** Doğal sepiyolit ve iyonik formlarının DSC verileri

| Numune   | 1. Adım (°C) | 2. Adım (°C) |
|----------|--------------|--------------|
| Doğal-KS | 99           | 438          |
| Na-KS    | 91           | 441          |
| Ca-KS    | 97           | 444          |
| Mg-KS    | 98           | 442          |
| K-KS     | 95           | 441          |

## KAYNAKLAR

- [1] Sarıyaka, Y., *Killerin fizikokimyasal incelenmesi*, Mahmut Sayın Kil Mineralleri Sempozyumu, Bildiriler Kitabı, Adana, 1991.
- [2] Kuşçu, M., *Endüstriyel kayaçlar ve mineraller*, Süleyman Demirel Üniversitesi Yayın No:10 Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Isparta, 2001.
- [3] Sabah, E. ve Çelik, M. S., *Sepiyolit*, Dizgi:RADAR Grafik & Tasarım:
- [4] Albayrak, F., *Yöresel Killerin Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2003.
- [5] Madencilik özel ihtisas komisyonu endüstriyel hammaddeler alt komisyonu, *Çimento hammaddeleri ve yapı malzemeleri çalışma grubu raporu*, Cilt-1, 1996.
- [6] Akıncı, Ö., *Seramik Killeri ve Jeolojisi*, Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, Ankara, 1963.
- [7] Çetintaş, E., *Sorkun Çömlekçi Killerinin Döküm Çamurlarında Kullanımının Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1999.
- [8] Saka, A. H., Minerolojik analizlerde x-ışınları toz kırınım yönteminin temel prensipleri ve laboratuvar şartlarının standardizasyonu, M.T.A Genel Müdürlüğü M.A.T Dairesi Başkanlığı Mineroloji Araştırmaları Koordinatörlüğü, Ankara, 1997.
- [9] Kurt, H. ve ARIK, F., *Mineroloji*, Atlas Yayın Dağıtım, 2003.
- [10] <http://pubpages.unh.edu>
- [11] <http://www.maden.org.tr>
- [12] Kiyohiro, T., Otsuka, R., Sepiolite dehydration mechanism of bound water in sepiolite, *Thermochimica Acta*, **147**, 127-138, 1989.
- [13] Sarıöz, K., Nuhaoğlu, İ., *Endüstriyel hammadde yatakları ve madenciliği*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, **636**, 338-343, Eskişehir, 1992.
- [14] Gökhan, E., *Sepiyolitin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2003.

- [15] Jones, B.F. and Galan, E., Hydrous Phyllosilicates (Exclusive of Micas). In: S.W. Bailey (Editor), Sepiolite and palygorskite, reviews in mineralogy, Mineralogical Society of America, Ch. **19(16)**, 631-667, 1988.
- [16] Alvarez, A., Sepiolite: Properties and Uses, In: A. Singer and Galan, E., eds. Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses, Developments in Sedimentology, Elsevier, Amsterdam, **37**, 253-287, 1984.
- [17] Santaren, J., Sanz J., Torres Ruiz, J., Gonzales Lopez, J.M., Clays Clay Miner. **31**, 63-68, 1996.
- [18] Grillet, Y., Casese, J.M., Francois, M., Rouqural, J., and Poirer, J.E., Modification of the porous structure and surface area of sepiolite under vacuum thermal treatment, Clays and Clays Minerals, **36 (3)**, 733-242, 1988.
- [19] Frost, R.L., ve Ding, Z., Controlled rate thermal analysis and differential scanning calorimetry of sepiolites and palygorskites *Thermochimica Acta* **397**, 119–128, 2003.
- [20] Balcı, S., Thermal decomposition of sepiolite and variations in pore structure with and without acid pre-treatment, *J.Chem Tech Biotechnol.*, **66**, 72–78 , 1996.
- [21] Sariiz, K.ve Ayverdi, O., Sepiyolit madencilğimiz, Maden, GEMAD, Aralık, Sayı 12–13, 1991.
- [22] Önem, Y., Sanayi maddeleri, 263-266, M.T.A, 1997.
- [23] Brindley, G.W., ve Pedro G., Reportof the AIPEA Nomenclature Committee, *AIPEA Newsletter*, **4**, 3-4, 1972.
- [24] İrkeç, T. ve Kırkoğlu, M., Ankara-Beypazarı-Uşakköy yaylası civarında bulunan ÖİR-3726 (AR-39913) no.lu sepiyolit ruhsat sahasına ait maden jeolojisi raporu, Ankara, 1993.
- [25] Balcı, S., Effect of heating and acid pre-treatment on pore size distribution of sepiolite *Clay Minerals.*, **34**, 647–655, 1999.
- [26] Nagata, H., Shimoda, S ve Sudo T., On dehydration of bound water of sepiolite, *Clays Clay Min.* **22**, 285, 1974.

- [27] Hayashi, H., Otsuka, R., Imai, N., Infrared study of sepiolite and polygorskite on heating, *American Mineralogist*, **53**, 1613-1624, 1969.
- [28] Serna, C.J., Van Scoyoc, G.E ve Ahldrich J.L., *American Mineralogy*. **62**, 784, 1977.
- [29] Vivaldi, M., J.L. & Hach, F., Ali, P., *Polygorskites and sepolites. In: Differential Thermal Analysis*, (Ed: Mackenzie R.C.), Academic Press, Landon, , pp. 553-73, 1969.
- [30] Yenyol, M., Vein-like sepiolite occurrence as a replacement of magnesite in Konya , *Clay and Clay Min.*, **34**, 353-6, 1986.
- [31] Prost, R., Etude de l'hydratation des argiles. interactions eau-mineral et mecanisme de la retention de l'eau: *Ann. Argon*. **26**, 401- 462, 1975.
- [32] Bülent, Y., *Magnezit cevherlerinin kalsinasyon mekanizması ve kinetik modellemesi*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1999.
- [33] Copp. A.N., "Thermogravimetric analysis", *American Ceramic Society Bulletin* 1986.
- [34] Duval, C., "Inorganic thermogravimetric analysis". 2<sup>nd</sup> Edition. Elsevier 1963.
- [35] Coats, A, W., Redfern, J.P., "Kinetic parameters from thermogravimetric data" 1964.
- [36] Murphy, C.B., "Thermal analysis", *Analy.Chem.* **36 (5)**, p.347, 1964.
- [37] <http://www.duyandusun.com/kimya/termal-analiz-yontemleri-8.html> 31k
- [38] Kaiserberger, E., "Thermoanalytical tests up to 2400°C", *Interceram*. 83/1 1983.
- [39] Mackenzie, R.C., *Differential thermal analysis*, I. Academic Press. London, pp. 497-537, 1970.
- [40] Smykatz, M., Kloss, W., *Differential thermal analysis Application and Results in minerology*, Springer, Berlin, 1974.
- [41] Yariv, S., The role of charcoal on DTA curves of organo-clay complexes: an overview. *Applied Clay Science*, **24**, 225-236, 2004.
- [42] Duswalt, A., " The practice of kinetic data by differential scanning" 1974.