

## Eskişehir Lületaş Atıklarından Sütunlanmış Kil Üretimi ve Karakterizasyonu

Naile KARAKEHYA\*<sup>1</sup>, Ceyda BİLGİÇ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir Meslek Yüksekokulu, Çevre Koruma ve Kontrol Programı, 26480, Eskişehir, Türkiye

<sup>2</sup> Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 26480, Eskişehir, Türkiye

(Alınış / Received: 09.02.2020, Kabul / Accepted: 14.07.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 20.08.2020)

### Anahtar Kelimeler

Sepiyolit,  
Montmorillonit,  
Sütunlanmış-kil,  
Ters gaz kromatografisi,  
Atık değerlendirme

**Özet:** Kil mineralleri, pek çok endüstriyel uygulamada çok eski çağlardan beri kullanılan doğal nano-maddelerdir. Bu mineralleri, adsorban veya katalizör olarak daha kullanışlı hale getirmek için uygulanan işlemlerden biri de hidroksi metal katyonlar ile sütunlamadır. Bu işlem ile tabakalı yapıların gözenek boyutu değiştirilebilir. Bu çalışmada iki tür sütunlanmış kil incelenmiştir. Birincisi, Eskişehir lületaş tesisi atıklarından alfa-sepiyolit kullanılarak üretilen Al-sütunlanmış sepiyolittir. Diğer sütunlanmış kil (Al-sütunlanmış montmorillonit) ise ticari bir üründür. Al-sütunlanmış sepiyolit ve Al-sütunlanmış montmorillonitin bir lineer alkan serisi ile bazı yüzey etkileşimlerini değerlendirmek için sonsuz seyrelme koşullarında ters gaz kromatografisi (TGK) uygulanmıştır. Sütunlanmış killerin çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikleri taramalı elektron mikroskopisi (SEM), X-ışını kırınım (XRD) metodu ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi yardımıyla değerlendirilmiştir.

## Preparation and Characterization of Pillared Clay from Eskişehir Meerschaum Wastes

### Keywords

Sepiolite,  
Montmorillonite,  
Pillared-clay,  
Inverse gas chromatography,  
Waste utilization

**Abstract:** Clay minerals are natural nano-materials that have been used in many industrial applications since ancient times. One of the processes applied to make these minerals more useful as adsorbent or catalyst, is pillaring with hydroxy metal cations. Through this process, the pore size of the layered structures can be changed. In this study, two kinds of pillared clays were examined. The first one was Al-pillared sepiolite produced using alpha-sepiolite from Eskişehir meerschaum facility wastes. The other pillared clay (Al-pillared montmorillonite) was a commercial product. Inverse gas chromatography (IGC) at infinite dilution conditions was applied to evaluate the some surface interactions of Al-pillared sepiolite and Al-pillared montmorillonite with a series of linear alkane. Various physical and chemical properties of the pillared-clays have been evaluated with the aid of scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) method and Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy.

### 1. Giriş

Sepiyolit ( $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{4.8}\text{H}_2\text{O}$ ) Türkiye'de bol miktarda bulunan fillosilikat türü kil minerallerinin bir üyesidir [1]. Adsorpsiyon kapasitesi yüksek olduğundan hem akademik çalışmalarda hem de endüstriyel uygulamalarda ilgi çekmektedir. Sepiyolit, alfa-sepiyolit (lifli tip) ve beta-sepiyolit (laminar tip) olarak ikiye ayrılır. Alfa-sepiyolit Almanca'da "meerschaum", Osmanlı Türkçesinde "derya köpüğü" olarak bilinir [2]. Sepiyolit, Somali, Çekya, ABD, Yunanistan, İspanya, Çin ve Fransa gibi ülkelerde bulunur [2]. Ancak en

kaliteli alfa-sepiyolit yani lületaş Eskişehir'de bulunmaktadır [3]. Ayrıca dünya sepiyolit rezervinin büyük bir kısmı Türkiye'de bulunmaktadır [4]. Eskişehir'de lületaş, pipo, süs eşyaları ve diğer eşyaların yapımında kullanılır. Lületaş'ın %30-%40'ı işleme sırasında atığa dönüşür [3]. Bu atık oranı oldukça yüksektir. Ayrıca lületaş gibi çok az ülkede bulunan bir doğal hammadde sadece süs eşyası üretiminde değil, katma değeri yüksek uç ürünlerin elde edilmesinde de kullanılmalıdır.

Son yıllarda, çeşitli katılarda gözenek oluşturma, gözenek miktarını ve boyutunu kontrol etmeye

\*İlgili yazar: nkarakehya@ogu.edu.tr

yönelik işlemlere sokma, doğadaki gözenekli maddelerin benzerini üretme gibi işlemler oldukça ilgi görmektedir. Sütunlama da bir çeşit gözenek oluşturma çalışmasıdır. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC), bu işlemi şöyle tanımlar: "Sütunlama, katmanlı bir bileşiğin, tabaka yapısı korunarak ısıl olarak kararlı mikro ve/veya mezo-gözenekli bir malzemeye dönüştürüldüğü bir işlemdir" [5]. Eğer bu işlemde kullanılan katı kil minerali ise elde edilen ürüne sütunlanmış kil denir. Sütunlanmış killer, sütun tipine göre geniş yüzey alanı ve büyük gözenek hacimlerinin elde edilebildiği yeni bir malzeme sınıfıdır [6]. Bu katılar, adsorpsiyon uygulamaları ve katalitik süreçler için oldukça önemli bir potansiyele sahiptir [7]. Sütunlama işlemi, açılabilen kil tabakalarının arasındaki küçük kationların ( $\text{Na}^+$  ve  $\text{Ca}^{2+}$  gibi), büyük inorganik polikasyonlarla yer değiştirmesi sağlanarak yapılır. Daha sonra ısıtma işlemiyle (kalsinasyon) gerçekleşen dehidrasyon ve dehidroksilasyonla polikasyonlar, ısıya dayanıklı ve sağlam metal sütunlara dönüştürülürler. Böylece kil tabakalarının arasındaki mesafe genişletilmiş olur. Günümüzde en çok kullanılan sütunlama ajanlarından biri  $\text{Al}_{13}$  polioksokasyonudur (Keggin molekülü olarak bilinir,  $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]$ ) [8,9].

Yirmi yılı aşkın bir süredir kullanılan ters gaz kromatografisi (inverse gas chromatography, IGC) geleneksel gaz kromatografisinin bir türevidir, ancak yaygın kullanılan kromatografinin aksine, incelenen malzeme gaz kromatografi kolonundaki sabit fazdadır. Mobil fazın (prob) tutulma hacmi, prob ile kolondaki malzemenin yüzeyi arasındaki etkileşimi gösterir [10,11]. TGG, pürüzlü ve gözenekli tozların yüzey enerjisini ölçmek için mükemmel bir yöntem sağlar [12]. Yüzey enerjisi, katının yüzeyindeki dengelenmeyen moleküler kuvvetlerin sonucudur. Serbest yüzey enerjisinin iki bileşeni olduğu düşünülebilir: dağılım ve spesifik [13]. Bir dizi homolog n-alkanın tutulma süresi, sütunlu killerin dağılım yüzey enerjisini ( $\gamma_s^d$ ) belirlemek için kullanılır. TGG çalışmalarında  $\gamma_s^d$  değeri yaygın olarak Schultz ve Lavielle tarafından verilen aşağıdaki Eşitlik 1'den belirlenir [10]:

$$RT \ln(V_N) = 2Na(\gamma_s^d)^{1/2}(\gamma_L^d)^{1/2} + C \quad (1)$$

Burada, R, ideal gaz sabiti, T, mutlak kolon sıcaklığı (K), A, adsorbatın (bu çalışmada alkan serisi) kapladığı moleküler yüzey alanı, N, Avogadro sayısı,  $\gamma_L^d$ , adsorbatın yüzey serbest enerjisi, C, seçilen standart duruma bağlı olan bir sabit ve  $V_N$  ise adsorbatın net alıkonma hacmidir.  $V_N$  için hesaplama yöntemi daha önceki çalışmamızda verilmiştir [14]. Net alıkonma süresi pik maksimumlarından hesaplanmıştır.

Adsorpsiyonun standart entalpi değişimi ( $\Delta H$ ) ve standart serbest enerji değişimi ( $\Delta G$ ), alıkonma hacminin sıcaklığa bağlılığından türetilmiştir [15,16].

$\Delta H$  ve  $\Delta G$  değerleri sırasıyla Eşitlik 2 ve Eşitlik 3 yardımıyla hesaplanmıştır:

$$\Delta H = -R \frac{d \ln(V_N)}{d(1/T)} \quad (2)$$

$$\Delta G = -RT \ln\left(\frac{V_N P_0}{m S \pi_0}\right) \quad (3)$$

Burada, m, sabit fazın ağırlığı, S, toplam yüzey alanı,  $P_0$ , adsorbatın buhar basıncıdır ve 1 atm olarak alınmıştır,  $\pi_0$ , iki boyutlu referans yüzeyin basıncıdır ve  $3,38 \cdot 10^{-4} \text{ Nm}^{-1}$  kabul edilmiştir [17]. Adsorpsiyon standart entalpi değişimi ( $\Delta S$ ), Eşitlik 4 kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\Delta S = \frac{(\Delta H - \Delta G)}{T} \quad (4)$$

Bu çalışmada, atık lületaşından birçok alanda kullanılan bir ürün (adsorban, katalizör) olan Al-sütunlanmış sepiyolit üretilmiştir. Al-sütunlanmış sepiyolit çeşitli fizyokimyasal parametreleri ters gaz kromatografisi yardımıyla belirlenerek ticari bir ürün olan Al-sütunlanmış montmorillonit ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca SEM, XRD ve FT-IR yöntemleri kullanılarak incelenen maddelerin yapısal özellikleri karşılaştırılmış ve yorumlanmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Materyal

Al-sütunlanmış montmorillonit Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Alfa-sepiyolit, Sivrihisar/Eskişehir bölgesinden (Türkiye) alınmış ve Al-sütunlanmış sepiyolit üretiminde kullanılmıştır. Sepiyolit, bazı safsızlıklar içerdiğinden bir dizi saflaştırma işlemi uygulanmıştır. Sepiyolit bol miktarda saf su ile karıştırılmış ve çökmeye bırakılmıştır. Bir gün bekletildikten sonra dipteki tortu uzaklaştırılmıştır. Aynı işleme safsızlık kalmayınca ve tanecik boyutu  $2 \mu\text{m}$ 'nin altındaki kısım elde edilinceye kadar devam edilmiştir [18]. Elde edilen saf sepiyolit etüvde kurutulmuş ve öğütülmüştür. Bu çalışmada, incelen maddelerin tanecik boyut aralığı  $150-300 \mu\text{m}$ 'dir.

### 2.2. Sütunlama işlemi

Sütunlama işlemi için ilk olarak 400 ml ve 0,1 M NaOH çözeltisi çok yavaş bir şekilde damla damla (dakikada yaklaşık 30 damla hızında), 200 ml ve 0,1 M  $\text{AlCl}_3$  çözeltisine eklenmiştir. Damlatma işlemi bittikten sonra çözelti 2 saat  $60^\circ\text{C}$ 'de ısıtılı manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra 12 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Bu sütunlama çözeltisinden 500 ml alınarak içine 10 gram sepiyolit (suda çözünmüş halde) eklenmiştir. Karışım 2 saat  $60^\circ\text{C}$ 'de ısıtılı manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır.

Sonrasında santrifüjle katı madde çözeltiden alınarak defalarca distile su ile yıkanmıştır. Elde edilen sütunlanmış kil etüvde kurutulduktan sonra 400 °C'de 2 saat kalsine edilmiştir.

### 2.3. Karakterizasyon

İnce toz haline getirilmiş sütunlu killerin X-ışını kırınımı (XRD) modelleri, 40kV/30mA CuK $\alpha$  radyasyonunda Rigaku Ultima-IV difraktometresi kullanılarak 2° dk<sup>-1</sup> tarama hızında ve 1° - 12° (2 $\theta$ ) aralığında kaydedilmiştir. Sütunlanmış killerin soğurma kızılötesi spektrumları bir Perkin Elmer 100 FT-IR spektrometresi kullanılarak elde edilmiştir. Numunelerin mikroskopik görüntüleri JEOL 5600 LV taramalı elektron mikroskobu kullanılarak çekilmiştir. Görüntümeden önce numunelere altın kaplama işlemi yapılmıştır.

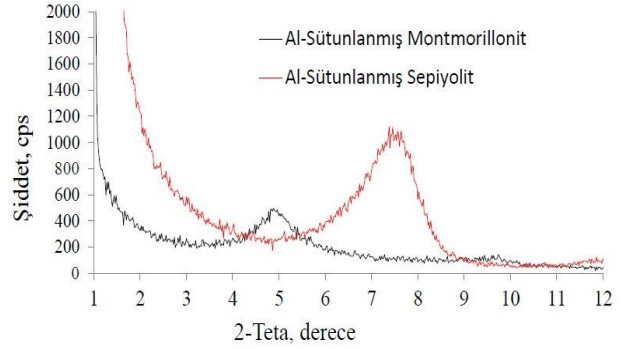
Ters gaz kromatografisi analizleri Agilent 7890 kromatografi cihazı kullanılarak 300, 310, 320 ve 330 °C kolon sıcaklıklarında yapılmıştır. Kolon giriş sıcaklığı 250 °C ve detektör sıcaklığı 350 °C olarak ayarlanmıştır. Kolonda sürükleyici gaz olarak 40 ml dk<sup>-1</sup> akış hızında yüksek saflıkta N<sub>2</sub> kullanılmıştır. Paslanmaz çelik gaz kromatografisi kolonuna 2 gram numune konularak bir kompresör yardımıyla iki ucu cam yünü ile kapatılmıştır. Adsorbat olarak bir alkan serisi (analitik saflıkta heksan, heptan, oktan ve nonan) kullanılmıştır ve sonsuz seyrelme yani sıfır yüzey kaplanması koşullarında çalışılmıştır. Alıkonulmadan (adsorpsiyon - desorpsiyon olmadan) kolonu geçme süresi metan yardımıyla belirlenmiştir. Analizlere başlanmadan önce kolon 2 saat 330 °C'de şartlanmıştır. Ters gaz kromatografisi analizlerinde, piklerin simetrik olmasına ve pik maksimum noktasının alkan enjeksiyon hacminden bağımsız olmasına dikkat edilmiştir. Böylece sonsuz seyrelme bölgesinde ve alkan moleküllerinin sadece incelenen katı yüzeyi ile etkileşiminin dikkate alındığı dolayısıyla kendi aralarındaki etkileşimlerin ihmal edilebildiği çalışma koşulu sağlanmıştır. Net alıkonma süreleri pik maksimumlarından belirlenmiştir. Her analiz en az üç kez tekrarlanmış ve ortalaması alınmıştır.

### 3. Bulgular

Al-sütunlanmış sepiyolit ve Al-sütunlanmış montmorillonitin düşük 2 $\theta$  bölgesindeki XRD desenleri Şekil 1'de gösterilmiştir.

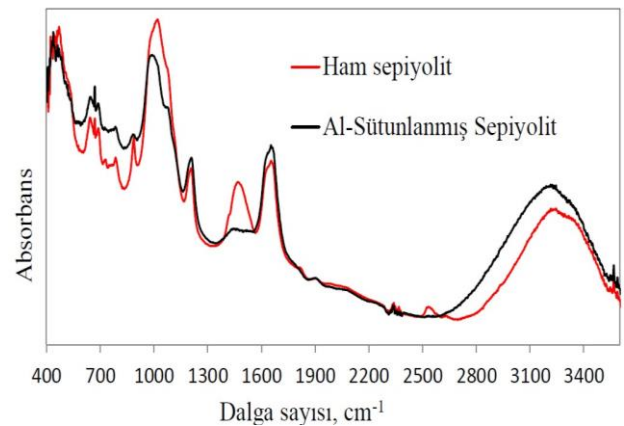
Al-sütunlanmış sepiyolit, 7,2°'de (2 $\theta$ ) bazal mesafesi 12,33 Å olan ve (110) düzlemine karşılık gelen yoğun bir yansıma göstermiştir. Önceki çalışmalar incelendiğinde, sepiyolit (110) düzlemindeki bazal mesafesinin 12,3 Å olarak bulunduğu görülmüştür [19]. Bu nedenle, sütunlaşma sonrasında, sepiyolit temel yapısının ve kristal özelliğinin korunduğu söylenebilir. Al-sütunlanmış montmorillonitin bazal mesafesinin değeri 4,9°'de (2 $\theta$ ) 18,07 Å'dur.

Termodinamiksel parametrelerin belirlenmesi için katının yüzey alanının kesinlikle bilinmesi gerekir. Daha önceki çalışmamızda, Al-sütunlanmış sepiyolit ve Al-sütunlanmış montmorillonitin BET tek noktalı yüzey alanı sırasıyla 288 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> ve 211 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir [20]. Ham sepiyolit yüzey alanı da, genellikle ham montmorillonitin yüzey alanından daha yüksektir.



Şekil 1. Al-sütunlanmış montmorillonit ve Al-sütunlanmış sepiyolit için XRD kırınım desenleri Şekilde sunulan bilginin açıklaması [2].

Ham sepiyolit ve Al-sütunlanmış sepiyolit 400-3500 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında FT-IR spektrumları Şekil 2'de verilmektedir. Ham sepiyolit spektrumunda 1490 cm<sup>-1</sup>'de görülen ama Al-sütunlanmış sepiyolitte bulunmayan bant dolomitten oluşan safsızlıktan kaynaklanmaktadır [21]. Ayrıca, Al-sütunlanmış sepiyolit spektrumunda, 3300 cm<sup>-1</sup>'deki bandın yayvanlaşması Keggin iyonlarının varlığına bağlanabilir [22]. Geri kalan pikler ise (440 cm<sup>-1</sup>, 670 cm<sup>-1</sup>, 1030 cm<sup>-1</sup>, 1080 cm<sup>-1</sup> ve 1210 cm<sup>-1</sup>) sepiyolit FTIR spektrumunda gözlenen karakteristik piklerdir.



Şekil 2. Ham sepiyolit ve Al-sütunlanmış sepiyolit için FT-IR spektrumları.

Tabakalı kil yapısına sahip olan Al-sütunlanmış sepiyolit ve Al-sütunlanmış montmorillonitin yüzey morfolojileri SEM ile gözlenmiştir ve her madde için 1000 ve 5000 büyütme oranında Şekil 3'de verilmiştir.

Sepiyolit, oluşma koşulları ve bulunduğu coğrafyanın sonucu olarak farklı kristal kusurlara, safsızlıklara,

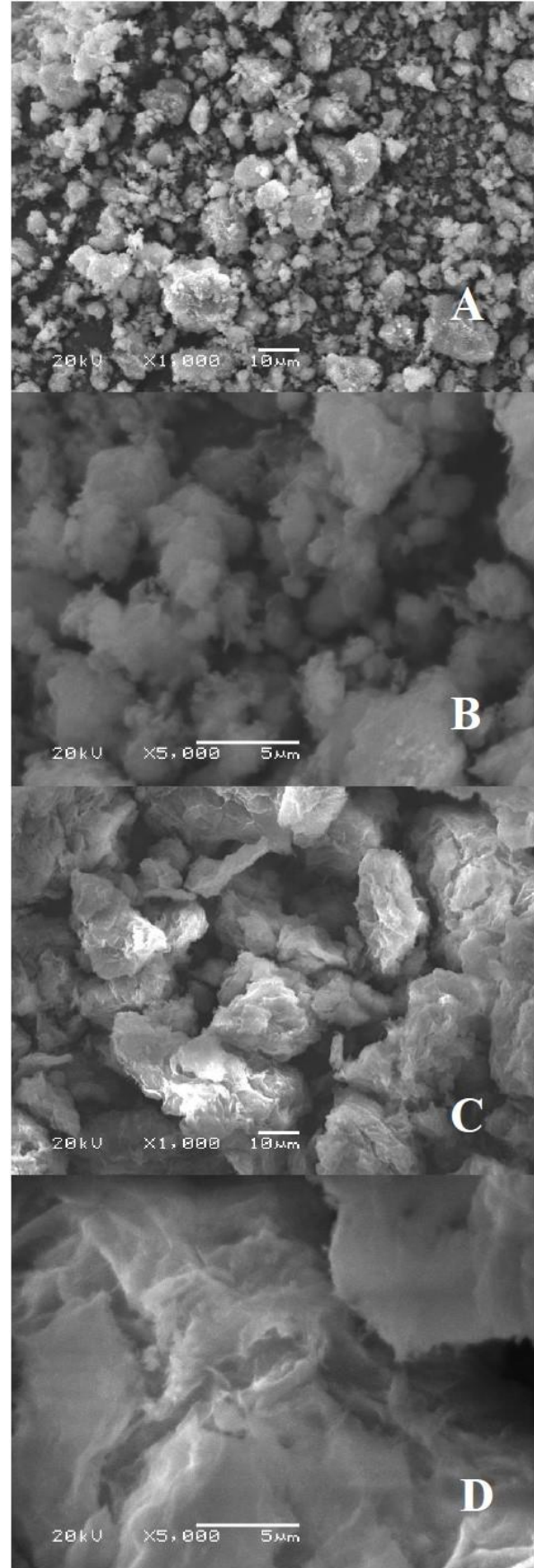
değişken büyüklüğe ve farklı topaklanma şekillerine sahip olabilir [21]. Aynı durum montmorillonit için de geçerlidir. Şekil 2'de görülebileceği gibi, Al-sütunlanmış sepiyolit paralel ve yassı lif demetlerinin oluşturduğu birbirine bağlı düzlemsel yapılar (plakalar) sergilemektedir [19]. Plakaların uçlarındaki saçaklar rahatlıkla görülebilir. Sepiyolit için benzer görüntüler diğer çalışmalarda da bulunabilir [23,24].

TGK ile  $\gamma_s^d$  değeri, çizilen  $RTInV_N - a(\gamma_L^d)^{1/2}$  grafiğinin eğiminden hesaplanır (Eşitlik 1). Deneysel verilerin eşitliğe uygunluğunu ölçmek için çizilen grafiğin doğrusallığına bakılır. Bu çalışmada çizilen tüm grafiklerde belirleme katsayısının ( $R^2$ ) değeri 0,999'dan yüksektir. Al-sütunlanmış montmorillonit ve Al-sütunlanmış sepiyolit için kolon çalışma sıcaklıklarında hesaplanan  $\gamma_s^d$  değerleri Tablo 1'de verilmiştir. Her iki maddenin de serbest yüzey enerjisi sıcaklık artışıyla birlikte azalmaktadır. Al-sütunlanmış sepiyolit için  $\gamma_s^d$  değeri 63 mJ/m<sup>2</sup> (300 °C) ile 54 mJ/m<sup>2</sup> (330 °C) arasında değişirken, bu değer Al-sütunlanmış montmorillonit için daha yüksektir, 73 mJ/m<sup>2</sup> (300 °C) ile 70 mJ/m<sup>2</sup> (330 °C) arasındadır.

İncelenen her iki maddenin de yüzey enerjisi sıcaklık artışı ile azalmaktadır. Sıcaklık artışıyla kohezyon kuvvetlerinin azaldığı düşünülürse bu beklenen bir durumdur. Ancak görüldüğü üzere Al-sütunlanmış montmorillonitin serbest yüzey enerjisi sıcaklıkla çok az değişmektedir. Al-sütunlanmış sepiyolitte ise serbest yüzey enerjisi sıcaklıkla çok daha fazla değişmektedir. Bu da alkanların yüzey adsorpsiyonunun yanı sıra sepiyolit liflerinin arasına girdiğinin göstergesi olabilir [25]. Bildiğimiz kadarıyla, Al-sütunlanmış sepiyolit için  $\gamma_s^d$  değeri daha önceki çalışmalarda verilmemiştir. Ancak saf sepiyolit için yapılan birçok TGK çalışması mevcuttur. Aşkın ve Yazıcı [26], Sivrihisar sepiyolitinin  $\gamma_s^d$  değerini 320 °C'de 84 mJ/m<sup>2</sup> ve 330 °C'de 80 mJ/m<sup>2</sup> olarak hesaplamışlardır. Bu sonuçlara bakarak sütunlama işlemi neticesinde sepiyolit yüzey enerjisinin düştüğünü söyleyebiliriz. Lazarević ve arkadaşları [16], sepiyolit için  $\gamma_s^d$  değerini 220 °C'de 144 mJ/m<sup>2</sup> olarak hesaplamışlardır. Bandosz ve arkadaşları [27], Al-sütunlanmış simektitin  $\gamma_s^d$  değerini 150 °C'de 153 mJ/m<sup>2</sup> olarak hesaplamışlardır.

**Tablo 1.** İncelenen maddeler için  $\gamma_s^d$  değerleri.

Sıcaklık (°C)	$\gamma_s^d$ , Al-sütunlanmış montmorillonit	$\gamma_s^d$ , Al-sütunlanmış sepiyolit
300	73,0	62,8
310	71,8	59,4
320	70,7	57,2
330	69,9	54,3



**Şekil 3.** Al-sütunlanmış montmorillonit (A, B) ve Al-sütunlanmış sepiyolit için FT-IR spektrumları (C, D).

Alkanlar, petrolün temel bileşenleridir. Bu nedenle alkan adsorpsiyonu, endüstride gaz akımlarının işlenmesi, hava kirliliği açısından uçucu organik bileşiklerin uzaklaştırılması ve iç ortam havasının temizlenmesi ve yakıt teknolojisi açısından doğal gaz depolanması gibi birçok sürece konu olmaktadır. Al-sütunlanmış sepiyolit ve Al-sütunlanmış montmorillonit için her bir kolon çalışma sıcaklığında hesaplanan alkan serisi (C6-C9) adsorpsiyon termodinamik parametrelerinin ortalamaları sırasıyla Tablo 2 ve Tablo 3'de verilmiştir. İncelenen her iki madde içinde  $\Delta H$  ve  $\Delta G$  değerleri hep negatiftir bu da sırasıyla adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu ve kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir.  $\Delta S$ 'nin negatif olması sütunlanmış kil yüzeyinde adsorplanan derişiminin arttığını gösterir. Bu azalışın nedeni adsorplanan maddenin gaz haldekine göre daha düzenli bir hale geçmesi ve kargaşanın veya rastlantısallığın azalmasıdır [28]. Alkan serisinde zincir uzunluğu arttıkça alıkonma süresi uzamaktadır. Bu da alkanın karbon sayısı arttıkça  $\Delta S$  değerindeki düşüşün nedeni olabilir. Benzer sonuçlara Aşkın ve Yazıcı [26] tarafından da ulaşılmıştır.

**Tablo 2.** Al-sütunlanmış sepiyolitinin alkan serisi adsorpsiyonunun termodinamiği.

Adsorbat	$-\Delta H$ (kJ/mol)	$-\Delta S$ (kJ/molK)	$-\Delta G$ (kJ/mol)
n-Hekzan	64,4	0,099	6,2
n-Heptan	72,4	0,107	9,6
n-Oktan	81,8	0,117	13,0
n-Nonan	87,5	0,122	16,0

**Tablo 3.** Al-sütunlanmış montmorillonitinin alkan serisi adsorpsiyonunun termodinamiği.

Adsorbat	$-\Delta H$ (kJ/mol)	$-\Delta S$ (kJ/molK)	$-\Delta G$ (kJ/mol)
n-Hekzan	60,0	0,086	9,6
n-Heptan	68,5	0,094	13,1
n-Oktan	75,5	0,101	16,3
n-Nonan	82,5	0,107	19,5

Diğer taraftan, incelenen maddelerdeki bu üç termodinamiksel parametrenin mutlak değeri alkan zincirindeki karbon sayısı ile doğrusal bir artış göstermektedir [29]. Kısa zincirli alkanlar uzun zincirliye göre yüzeye daha güçlü tutunurlar. Alkan zincirindeki karbon sayısının artması adsorpsiyon enerjisinin de artmasına neden olur [30]. Buna ek olarak, Al-sütunlanmış sepiyolitinin  $-\Delta H$  ve  $-\Delta S$  değerleri Al-sütunlanmış montmorillonite göre daha yüksektir. Al-sütunlanmış sepiyolitinin alkan serisi ile daha kuvvetli bir etkileşiminin olduğu yani ilgisinin daha fazla olduğu söylenebilir.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, Al-sütunlanmış sepiyolit ve Al-sütunlanmış montmorillonit incelenmiş ve bazı özellikleri karşılaştırılmıştır. Ham sepiyolit ve Al-sütunlanmış sepiyolitinin FT-IR spektrumları,

saflaştırma işlemi ile ham sepiyolitte bulunan dolomit safsızlığının giderildiğini ve sütunlama işlemi ile Keggin molekülünün eklendiğini göstermektedir. SEM görüntüleri ise Al-sütunlanmış sepiyolitinin, lifsi yapısının birleşerek oluşturduğu üst üste yerleşmiş plaka katmanlarını göstermektedir.

Alkanlar kimya endüstrisinin temelini oluşturmaktadırlar. Sayısız kimyasal maddenin üretim aşamasında yardımcı veya hammadde olarak kullanılmaktadırlar. Bu nedenle alkanların adsorpsiyon özelliklerinin belirlenmesi endüstriyel katıların karakterizasyonu açısından önem teşkil etmektedir. Ters gaz kromatografisi kullanılarak incelenen maddelerin, yüzey serbest enerjisi, alkan serisi için adsorpsiyon entalpisi, adsorpsiyon entropisi ve adsorpsiyon serbest enerjisi hesaplanmıştır. Bu değerler incelenen maddelerin alkanlarla etkileşim kabiliyetlerindeki farklılıkları göstermektedir. Her iki madde için de adsorpsiyon sürecinin ekzotermik olduğu ve kendiliğinden gerçekleştiği (spontane) söylenebilir. Ayrıca Al-sütunlanmış sepiyolitinin serbest yüzey enerjisi, Al-sütunlanmış montmorillonite göre daha düşüktür ve sıcaklıktan daha fazla etkilenmektedir.

Bu çalışma, ülkemizde hammaddesi yaygın ve ucuz olarak bulunabilen ve katalizör veya adsorban endüstrisinde kullanılabilir bu iki maddenin şekil, yapı ve yüzey özelliklerinin belirlenmesi ve karşılaştırılması, ayrıca daha önce rapor edilmeyen adsorpsiyon termodinamik verilerinin hesaplanması açısından önem teşkil etmektedir.

#### Kaynakça

- [1] Lazarević, S., Janković-Častvan, I., Jovanović, D., Milonjić, S., Janačković, D., Petrović, R. 2007. Adsorption of  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Sr^{2+}$  ions onto natural and acid-activated sepiolites. Applied Clay Science, 37, 47-57.
- [2] Uz, N. 2013. Stone carving in the locality of eskişehir with its natural and cultural properties: meerschaum. Journal of Arts and Humanities, 2, 140-148.
- [3] Işık, İ. 1995. Lületaş (meerschaum) atıklarının pipo filtresi olarak kullanılabilirliği ve aktif karbon filtre ile karşılaştırılması. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 21-22 Nisan, İzmir, 247-255.
- [4] Balci, S., Dinçer, Y. 2002. Ammonium ion adsorption with sepiolite: use of transient uptake method. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 41, 79-85.
- [5] Vicente M. A., Gil A., Bergaya F. 2013. Pillared clays and clay minerals. ss 523-557. Bergaya, F., Lagaly, G. ed. 2013. Development in Clay Science: Handbook of Clay Science, Elsevier, Amsterdam, 813s.

- [6] Figueras, F. 2012. Pillared clays as catalysts. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 30, 457-499.
- [7] Carriazo, J. G. 2007. Influence of iron removal on the synthesis of pillared clays: a surface study by nitrogen adsorption, XRD and EPR. *Applied Clay Science*, 67-68, 99-105.
- [8] Klopogge, J. T. 1998. Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts: a review. *Journal of Porous Materials*, 5, 5-41.
- [9] Manohar, D. M., Noeline, B. F., Anirudhan, T. S. 2006. Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase. *Applied Clay Science*, 31, 194-206.
- [10] Cordeiro, N., Gouveia, C., Moraes, A. G. O., Amico, S. C. 2010. Natural fibers characterization by inverse gas chromatography. *Carbohydrate Polymers*, 84, 110-117.
- [11] Matsushita, Y., Wada, S., Fukushima, K., Yasuda, S. 2006. Surface characteristics of phenol-formaldehyde-lignin resin determined by contact angle measurement and inverse gas chromatography. *Industrial Crops and Products*, 23, 115-121.
- [12] Hole, B. B., Keller, D. S., Burry, W. M., Schwarz, J. A. 2011. Surface energetics of bone mineral and synthetic hydroxyapatite using inverse gas chromatography. *Journal of Chromatography B*, 879, 1847-1850.
- [13] Pérez-Mendoza, M., Almazán-Almazán, C., Méndez-Liñán, L., Domingo-García, M., López-Garzón, F. J. 2008. Evaluation of the dispersive component of the surface energy of active carbons as determined by inverse gas chromatography at zero surface coverage. *Journal of Chromatography A*, 1214, 121-127.
- [14] Bilgiç, C., Karakehya, N. 2016. Inverse gas chromatographic characterization of polystyrene and organo-montmorillonite/polystyrene nanocomposites. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 30, 1945-1956.
- [15] Díaz, E., Ordóñez, S., Vega, A., Coca, J. 2004. Adsorption characterisation of different volatile organic compounds over alumina, zeolites and activated carbon using inverse gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1049, 139-146.
- [16] Lazarević, S., Radovanović, Ž., Veljović, Dj., Onjia, A., Janačković, Dj. Petrović, R. 2009. Characterization of Sepiolite by Inverse Gas Chromatography at Infinite and Finite Surface Coverage. *Applied Clay Science*, 43, 41-48.
- [17] Santos, J. M. R. C. A., Guthrie, J. T. 2005. Analysis of interactions in multicomponent polymeric systems: the key-role of inverse gas chromatography. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 50, 79-107.
- [18] Gil, A., Vicente, M. A., Lambert, J. -F., Gandía, L. M. 2001. Platinum catalysts supported on Al-pillared clays: application to the catalytic combustion of acetone and methyl-ethyl-ketone. *Catalysis Today*, 68, 41-51.
- [19] Yeniyoğlu, M. 2014. Characterization of two forms of sepiolite and related Mg-rich clay minerals from Yenidoğan (Sivrihisar, Turkey). *Clay Minerals*, 49, 91-108.
- [20] Bilgiç, C., Karakehya, N. 2017. Preparation and characterization of pillared clays, 15<sup>th</sup> International Conference on Environmental Science and Technology, 31 August - 2 September, Rhodes, Greece, 5s.
- [21] Tabak, A., Eren, E., Afsin, B., Caglar, B. 2009. Determination of Adsorptive properties of a Turkish sepiolite for removal of reactive blue 15 anionic dye from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1087-1094.
- [22] Kumararaja, P., Manjaiah, K. M., Datta, S. C., Sarkar, B. 2017. Remediation of metal contaminated soil by aluminium pillared bentonite: synthesis, characterisation, equilibrium study and plant growth experiment. *Applied Clay Science*, 137, 115-122.
- [23] Ongen, A., Ozcan, H. K., Ozbas, E. E., Balkaya, N. 2012. Adsorption of astrazon blue FGRL onto sepiolite from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*, 40, 129-136.
- [24] Viseras, C., Lopez-Galindo, A. 1999. Pharmaceutical applications of some Spanish clays (sepiolite, palygorskite, bentonite): some preformulation studies. *Applied Clay Science*, 14, 69-82.
- [25] Schmitt, P., Koerper, E., Schultz, J., Papirer, E. 1988. Characterization, by inverse gas chromatography, of the surface properties of calcium carbonate before and after treatment with stearic acid. *Chromatographia*, 25, 786-790.
- [26] Aşkın, A., Yazıcı, D. T. 2005. Surface Characterization of Sepiolite by inverse gas chromatography. *Chromatographia*, 61, 625-631.
- [27] Bandosz, T. J., Jagiello, J., Amankwah, K. A. G., Schwarz, J. A. 1992. Chemical and structural properties of clay minerals modified by inorganic and organic material. *Clay Minerals*, 27, 435-444.
- [28] Yan, Y., Gao, Y., Tang, W., Li, Q., Zhang, J. 2016. Characterization of high-alumina coal fly ash based silicate material and its adsorption performance to CO<sub>2</sub>. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33, 1369-1379.

[29] Bilgiç, C., Tümsek, F. 2007. Determination of the acid/base properties of MgY and NH<sub>4</sub>Y molecular sieves by inverse gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1162, 83-89.

[30] Wetterer, S. M., Lavrich, D. J., Cummings, T., Bernasek, S. L. , Scoles, G. 1998. Energetics and Kinetics of the Physisorption of Hydrocarbons on Au(111). *The Journal of Physical Chemistry B*, 102, 9266-9275.