

ÇEŞİTLİ AKTİVASYON YÖNTEMLERİNİN SEPIYOLİTİN YÜZEY ÖZELLİKLERİNE ETKİSİDerya YILDIZ^{1*}, Duygu YANLIZOĞLU²¹ Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir,
ORCID No : <http://orcid.org/0000-0002-5628-8424>² Esalpa Metal Sanayi ve Tic. A.Ş., Organize Sanayi Bölgesi 21. Cadde No:8, 26110 Eskişehir,
ORCID No : <http://orcid.org/0000-0002-1609-8917>

Anahtar Kelimeler	Öz
Sepiyolit Yüzey özellikleri Aktivasyon	<i>Bu çalışmada adsorban malzeme olarak kullanılan β-sepiyolit'in öğütme ve kimyasal aktivasyon yöntemleri ile yüzey özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Çalışmanın birinci aşamasında sepiyolit numuneleri kuru, yaş ve kriyojenik öğütme ortamlarında ve farklı öğütme sürelerinde (1, 5, 10, 15 dk) öğütülmüştür. Çalışmanın ikinci aşamasında β-Sepiyolit'in kimyasal aktivasyonu, H_3PO_4 (fosforik asit) ve HCl (hidroklorik asit) olmak üzere iki farklı asit ve üç farklı asit konsantrasyonunda (0,5M, 1M ve 2M) yapılmıştır. Isıl aktivasyon işlemi ise sepiyolit örnekleri H_3PO_4 (fosforik asit) ve HCl (hidroklorik asit) asit ile üç farklı asit konsantrasyonunda yapılan emdirme işleminden sonra 100°C' de 30 dk aktive edilmiştir. Elde edilen tüm tozların BET analizleri yapılarak yüzey alanları, mikro ve mezo gözenek hacimleri ve ortalama gözenek çapları belirlenmiş ve sepiyolit'in kimyasal içeriği XRD analizi ve Rietveld analizi ile incelenmiştir. Yapılan karşılaştırmalara göre öğütme yönteminde en yüksek yüzey alanı (268,20 m²/g) kuru öğütme ortamında, kimyasal aktivasyon yönteminde en yüksek yüzey alanı (462,60 m²/g) 1M H_3PO_4 asit aktivasyonunda elde edilmiştir. Isıl aktivasyon yönteminde ise en yüksek yüzey alanı (382,82 m²/g) 0,5M HCl ön işlemi yapılan numunede elde edilmiştir. Sepiyolit'in yüzey özelliklerinin geliştirilmesinde asit aktivasyonunun daha verimli olduğu görülmüştür.</i>

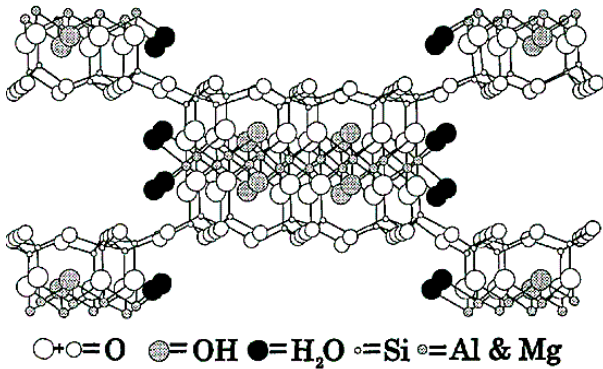
THE EFFECT OF VARIOUS ACTIVATION METHODS ON SURFACE PROPERTIES OF SEPIOLITE

Keywords	Abstract
Sepiolite Surface properties Activation	<i>In this study, it was aimed to improve the surface properties of β-sepiolite used as adsorbent material by grinding and chemical activation methods. In the first stage of the study, sepiolite samples were ground in dry, wet and cryogenic grinding media and different grinding times (1, 5, 10, 15 min). In the second stage of the study, chemical activation of β-sepiolite was carried out at two different acids (H_3PO_4 (phosphoric acid) and HCl (hydrochloric acid) and three different acid concentrations (0.5M, 1M and 2M). In the thermal activation process, sepiolite samples were activated for 30 min at 100°C after impregnation with H_3PO_4 (phosphoric acid) and HCl (hydrochloric acid) acid at three different acid concentrations. Surface area, micro and meso pore volumes and mean pore diameters of all obtained powders were determined by BET analysis and chemical content of sepiolite was examined by XRD analysis and Rietveld analysis. According to the comparisons, the highest surface area was obtained (268.20 m²/g) in dry grinding environment and the highest surface area in chemical activation method was obtained (462.60 m²/g) in 1M H_3PO_4 acid activation. In the thermal activation method the highest surface area (382.82 m²/g) was obtained in 0.5M HCl pretreated sample. Acid activation was found to be more efficient in improving the surface properties of sepiolite.</i>
Araştırma Makalesi	Research Article
Başvuru Tarihi : 24.12.2019	Submission Date : 24.12.2019
Kabul Tarihi : 18.04.2020	Accepted Date : 18.04.2020

* Sorumlu yazar; e-posta : dozcan@ogu.edu.tr

1. Giriş

Günümüzde endüstriyel uygulamalarda kullanılan adsorbanların yüksek maliyetleri sebebiyle ucuz ve bol bulunabilen alternatif adsorban madde arayışları hız kazanmıştır. Sepiyolit adsorban özelliği sebebiyle özellikle koku giderme teknolojilerinde kullanılan diğer birçok adsorban maddenin yerini alabilecek kalitede bir doğal madde olarak bilimsel çalışmalara konu olmaktadır. Sepiyolit, $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot nH_2O$ ($n=6-8$) kapalı formülü ile gösterilen paligorskit grubuna ait, magnezyum silikattan oluşan doğal bir kil mineralidir. Bu mineral tetrahedral ve oktahedral tabakaların istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapıdadır ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir. Oktahedral tabaka merkezinde magnezyum ve buna bağlı oksijen ve hidroksil iyonları ve tetrahedral tabakada silisyum ve buna bağlı oksijen atomlarından oluşur. Bunun yanı sıra sepiyolit yapısında farklı koordinasyonlarda bulunan su molekülleri mevcuttur (Radojević, 2002, Murray, 2007). Sepiyolit içerisindeki suyun aşağıdaki şekilde bulunduğu bilinmektedir: (1) hidroskopik su; (2) zeolitik su; (3) bağlı su; ve (4) Isıl işlemle birlikte farklı sıcaklıklarda uzaklaştırılan yapısal su (Balci, 1999). Sepiyolitin şematik gösterimi Şekil 1' de verilmiştir.



Şekil 1. Sepiyolit mineralinin şematik yapısı (Galan, 1996).

Sepiyolit yüksek yüzey alanı, lifli ve gözenekli yapısı nedeniyle adsorban killer arasında geniş kullanım alanına sahiptir. Ülkemizde sepiyolit kullanımı yaygın değildir, ancak son yıllarda teknolojik uygulamalar için çalışmalar yapılmaktadır. Sepiyolitin teknolojik uygulamaları üç ana özelliğe dayanmaktadır. Bunlar; adsorpsiyon özellikleri, katalitik özellikleri ve reolojik özellikleridir (Galan, 1996). Sepiyolitin adsorpsiyon kapasitesi diğer killerden daha yüksektir ve ayrıca yüksek miktarlarda nemi ve organik buharı adsorbe edebilmektedir (Sabah, 1999). Sepiyolit uygulamalarıyla ilgili önemli özellikler, partikül büyüklüğü, partikül şekli, yüzey alanı, yüzey kimyası ve belirli bir uygulamaya özgü diğer fiziksel ve kimyasal özellikleridir. Bu mineral özelliklerinin tümü termal ve kimyasal işlemlerden etkilenir (Balci, 1999). Sepiyolitin

yüzey alanını ve gözenek yapısını iyileştirmede en sık kullanılan yöntemler ise öğütme, asit aktivasyonu ve ısı aktivasyonudur.

Kil minerallerinin öğütülmesi sonucu yapısında olan değişiklikler birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Kontrolsüz yapılan öğütme işleminin sepiyolit yapısını oluşturan lifleri ezerek bozduğu bilinmektedir. Kuru öğütme işleminde öğütme süresindeki artışa bağlı olarak sepiyolitik yapı çökmekte ve iğne şeklindeki elyaf yapısını bozmadan lifleri serbest bırakmak zorlaşmaktadır. Sepiyolit diğer kil mineralleri gibi suda dağılmadığından lif gruplarını ayırmak için öğütme enerjisi gerekmektedir. Cornejo ve Hermosin (1988) yaptıkları çalışmada kuru öğütme işleminin sepiyolit yapısına etkisini araştırmışlardır. Bu çalışma sonucu biliyeli değirmende kuru öğütme sonrasında sepiyolitin yapısında oluşan değişimlerin üç basamakta gerçekleştiğini savunmuşlardır. Bu basamaklar;

1. Öğütmenin ilk aşamasında, 15 dk gibi kısa öğütme sürelerinde sepiyolitin yapısında değişiklik olmadan lif yapılarının incilmesi ile yüzey alanının artması,
2. 1-8 saat arası öğütmelerde sepiyoliti oluşturan paralel birimlerin birbiri üzerine çökerek yüzeyde amorf bir tabaka oluşturarak çimento etkisi yaratması,
3. 14-24 saat öğütmelerde oktahedral tabakanın çökerek iç yapının bozulması ve amorf yığın bir faz oluşturması şeklindedir.

Isıl işlemler sırasında oluşan dehidrasyon ile, kristal yapısındaki değişiklikler, mineralin gözenek yapısını ve yüzey alanını değiştirmektedir. Dış yüzeylerde adsorbe edilen su ve kanalların içindeki zeolitik su ısıtılarak uzaklaştırılır ve böylece sepiyolitin adsorpsiyon kapasitesi artar. Gözenek yapısındaki değişiklikler, aktif yüzey alanında değişikliklere neden olur ve ayrıca taşınım sınırlamalarını arttırabilir veya azaltabilir. Hidroskopik su, sepiyolit yüzeyinde adsorbe edilir, bağlı neme bağlı olarak düşük sıcaklıklarda uzaklaştırılabilir. Zeolitik su, oktahedral tabakalardaki dar, düzenli kanalları doldurur, 100°C' nin üzerinde uzaklaşır ve yüzey alanını arttırır. Oktahedral tabakalardaki su molekülleri, bağlı suyu oluşturmaktadır. Tüm zeolitik su ve bağlı suyun yaklaşık yarısı 300°C' de uzaklaştırılabilir. Bu dehidrasyon aşamasında, kristal yapı, genel olarak 'kristal katlanma' olarak adlandırılan sert bir değişime uğrar. Bağlı suyun geri kalan kısmı, başka önemli yapısal değişiklikler olmadan 300-500°C arasında kaybolur. Dehidrasyonun son aşamasında, yapısal su molekülleri 700°C' nin üzerindeki sıcaklıklarda uzaklaştırılır (Balci, 1999).

Asit aktivasyonu kilerde yüzey alanı ve gözenekliliği arttırmak için uygulanır. Kil üzerindeki birçok Si-OH grubu asit aktivasyonu ile elde edilir ve bunlar adsorpsiyon kapasitesini arttırır. Spesifik yüzey alanını arttırmak için kil mineralleri genellikle nitrik, hidroklorik veya sülfürik asit çözeltileri kullanılarak aktive edilir (Alver, 2018). Bu işlem H⁺ ile değiştirilebilir

katyonların değiştirilmesine, kalsit ve alçıtaşı gibi bazı safsızlıkların çözünmesine ve tetrahedral tabakadan alüminyum iyonlarının ve oktahedral tabakadan demir, alüminyum ve magnezyum iyonlarının uzaklaştırılmasını sağlar (Murray, 2007). Asit emdirme işlemi, Mg' nin uzaklaştırılmasını sağlayarak su ve Mg koordinatına bağlı yapısal suyun bir kısmının termal işlemde önce uzaklaştırılmasını da sağlar.

Literatürde yapılan çalışmalarda farklı asit konsantrasyonlarının yüzey özelliklerinde oluşturduğu değişiklikler incelenmiştir. Balcı (1999) yaptığı çalışmada sepiyolit gözenek yapısını ve adsorpsiyon özelliklerini ve bunların H₂SO₄ asit aktivasyonu ve ısı aktivasyonu ile değişimlerini araştırmıştır. Bu çalışmada, orijinal sepiyolit BET yüzey alanı 148 m²/g iken 100°C' de yapılan ısı aktivasyonu sonucu 263 m²/g yüzey alanı elde edilmiştir. 100°C' de toplam gözenek hacmin yaklaşık %16' sının mikro gözeneklerden oluştuğu gözlenmiştir. Asit ön-aktivasyonu, ısı işlem sırasında olası kristal deformasyonunda kısıtlamalara neden olmuştur. Bu nedenle asitle muamele edilmiş numunelerde daha sonra yapılan ısı aktivasyonu sonucu mikro gözenek hacmi %20' ye yükselmiş ve BET yüzey alanı 500 m²/g değerlerine ulaşmıştır. Alver (2018) yaptığı çalışmada, sepiyolit ve bentonit killerini H₂SO₄ asit ile aktive ederek adsorpsiyon özellikleri ve yüzey alanındaki değişimleri gözlemiştir. Bu çalışmada Her iki kil minerali 5 saat boyunca 80°C' de farklı konsantrasyonlarda H₂SO₄ çözeltileri ile aktive edilmiştir. Asit konsantrasyonunun artması ile spesifik yüzey alanının ve mikro gözenek yüzey alanının azaldığı gözlenmiştir. Aktivasyon öncesi sepiyolit yüzey alanı 291 m²/g iken 0,5 M H₂SO₄ aktivasyonu sonrası yüzey alanı 564 m²/g ölçülmüştür. Zhou vd., (2017) yaptıkları çalışmada sepiyolit asit aktivasyonu ile yapısındaki değişimleri incelemişlerdir. 0,5- 8 M HCl asit çözeltileri ile 80°C' de 4 saat aktive edilmiştir. Her aktivasyon reaksiyonu için katı/sıvı oranı %10 oranında tutulmuştur. Asit konsantrasyonunun artması ile 2 M' a kadar spesifik yüzey alanının ve mikro gözenek yüzey hacminin arttığı yüksek konsantrasyonlarda ise azaldığı gözlenmiştir. Aktifleştirilmiş sepiyolit SEM görüntülerinde, 2M ve 5M HCl asit ile yapılan aktivasyon sonucu liflerin kırıldığı ancak lifsi yapının korunduğu gözlenmiştir. 8 M HCl asit aktivasyonunda ise lifsi yapı tamamen bozulmuştur. Srasra (2016) yaptığı çalışmada sepiyolit HCl asit aktivasyonu yüzey yapısındaki değişikliği incelemiş ve doğal ve asitle aktive edilmiş sepiyolit ağır metal iyonlarını adsorbe etme kabiliyetini araştırmıştır. Sepiyolit 2M ve 4M HCl asit ile %10 katı oranında olacak şekilde farklı sürelerde ısıtarak karıştırılmıştır. 2M ve 4M HCl asit ile işlem görmüş sepiyolitlerde yüzey alanı, aktivasyon süresinin artması ile artmıştır. Ham sepiyolit yüzey alanı 59,7 m²/g iken 2 M HCl asit aktivasyonu sonucu, 437 m²/g ve 4 M için 360 m²/g olarak tespit edilmiştir. Spesifik yüzey alanı 35 saat aktivasyon süresinde maksimuma ulaşmış

ve bundan sonra azalmaya başlamıştır. Bu davranış, literatürde yapılan oktahedral katyonların çıkarılması çalışmalarında gözlenenlere benzerdir. Yine literatürde yapılan bazı çalışmalarda konsantrasyon artışı ile yüzey alanının bir noktaya kadar arttığı daha yüksek konsantrasyonlarda düştüğü rapor edilmiştir. Artış muhtemelen, oktahedral tabaka çözülmesinin ve amorf silika oluşumunun ardından yapı kanallarının açılması sebebiyle oluşmuştur; ancak azalma, silanol gruplarının yoğunlaşmasına da bağlanabilir. Bu durum yapıda bulunan silisin yüzey alanının toplam miktarına çok önemli bir katkı yaptığını doğrular. Toplam gözenek hacmi, yüzey alan değişimi ile aynı davranışı göstermiştir. Franco vd (2014), yaptıkları çalışmada, kompozisyon ve yapısal düzende farklılık gösteren üç sepiyolit örneği seçmiş ve sepiyolit özelliklerinin mikrodalga asit aktivasyonu ile değişimini incelenmiştir. Sepiyolit, 800 W' de mikrodalga radyasyonu altında farklı sürelerde 0,2 N HCl ve HNO₃ asit ile aktive edilmiştir. Mikro dalga enerjisi ile yapılan aktivasyon işlemi aktivasyon süresini kısaltmaktadır. Yapılan işlemde ilk 16 dakikada oktahedral tabakadaki Mg²⁺ tükenmiş, sepiyolit yapısı kademeli olarak bozulmuş ve BET spesifik yüzey alanında gözle görülür bir artış sağlanmıştır ve yüzey alanının artışına katkıda bulunan bir amorf silika fazı oluşmuştur. Asit aktivasyonu sırasında mikro dalga enerjisi kullanımı, geleneksel ısıtma yöntemleriyle 48 saat sonra elde edilenlere eşdeğer spesifik yüzey alanları elde edilmesini sağlamıştır. HNO₃ ile aktivasyon, en azından test edilen süreler için, HCl' den çok daha etkili bulunmuştur. En yüksek yüzey alanları 16 dk aktivasyon süresinde elde edilmiştir. HCl asit aktivasyonu ile 459 m²/g, HNO₃ aktivasyonu ile 519 m²/g yüzey alanı elde edilmiştir. Valentin vd., (2007) yaptıkları çalışmada sepiyolit asit aktivasyonu sonucu yapısal özelliklerindeki değişimi incelemişlerdir. Aktivasyon sonrası oktahedral tabakadaki magnezyum uzaklaştırılırken, tetrahedral tabakalar lifsi ve amorf silika oluşturmuştur. Asit aktivasyonundan sonra her iki yapının, sepiyolit ve serbest silikanın bir arada bulunması, yüksek sıcaklıklarda sepiyolit yapısal davranışında değişikliklere neden olmuştur. Bu çalışmada aktivasyon öncesi 120 m²/g olan yüzey alanı HCl asit aktivasyonu sonucu 45 dk da 450 m²/g' a yükselmiştir. Aktivasyon süresinin artması ile yüzey alanı ve mikro gözenek yüzey alanı düşmüştür.

Bu çalışma, özellikle ülkemizde bol ve ekonomik olarak bulunan sepiyolit mineralinin farklı alanlarda adsorban malzeme olarak kullanılabilmesi için adsorptif özelliklerinin geliştirilmesini amaçlamıştır. Öğütme ve asit aktivasyonu işlemlerinin yüzey özellikleri üzerindeki etkisini gözlemek için üç farklı öğütme ortamında dört farklı öğütme süresinde ve iki farklı asit ile üç farklı konsantrasyonda deneysel çalışma gerçekleştirilmiştir. Böylelikle yüzey alanı yüksek ve ucuz bir adsorban elde edilmeye çalışılmıştır.

2. Deneysel Yöntem

2.1. Öğütme İşlemleri

Kayaç halde temin edilen kahverengi β -Sepiyolit üç farklı ortamda öğütülerek öğütme ortamının ve öğütme süresinin sepiyolit yapısındaki özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Öğütme ortamının etkisinin incelenmesi amacı ile kuru, yaş ve kriyojenik ortamda öğütme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Öğütme süresinin etkisinin incelenmesi için ise her öğütme ortamında 1, 5, 10 ve 15 dk olarak dört farklı sürede öğütme yapılmıştır. Kuru ve yaş öğütme işlemleri 300 rpm de bilyeli değirmende gerçekleştirilmiştir. Her öğütme işlemi için 20 g sepiyolit alınmıştır. Yaş öğütme işlemi sulu ortamda %10 katı/sıvı oranında yapılmıştır. Kriyojenik öğütmede, 5 g sepiyolit, 1, 5, 10 ve 15 dakika boyunca 30 s⁻¹ frekansında öğütülmüştür. Öğütme sıcaklığı -196°C' dir ve ön soğutma süresi her bir deney için 1 dakika yapılmıştır. Elde edilen tozların BET analizleri yapılarak yüzey alanları, gözenek hacimleri ve ortalama gözenek çapları belirlenmiştir.

2.2. Asit Aktivasyonu

Asit aktivasyonu için toz halde kullanılan kahverengi sepiyolit öğütme deneylerinde kullanılan kayaç ile aynı orijine sahiptir ve endsütriyel olarak öğütülmüş halde temin edilmiştir. bu sepiyolit ilk yüzey alanı 193,71 m²/g' dır. β -Sepiyolit yüzey özelliklerinin geliştirilmesi için H₃PO₄ (fosforik asit) ve HCl (hidroklorik asit) olmak üzere iki farklı asit ve 0,5 M, 1 M ve 2 M olmak üzere üç farklı asit konsantrasyonunda aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Deneylerin tümünde katı/sıvı oranı %10 katı oranında hazırlanmıştır. Aktivasyon işlemi için sepiyolit örnekleri 80°C' de, geri soğutucu altında, manyetik karıştırıcıda 1000 rpm' de 6 saat boyunca karıştırılmıştır. Aktivasyon sonrası asit süzülerek sepiyolitten ayrılmış, nötr olana kadar sıcak distile su ile yıkanarak gözeneklerdeki asidin uzaklaşması sağlanmıştır. Yıkama işlemi sonrası sepiyolit 100°C' de 24 saat kurutulduktan sonra kapalı kaplarda saklanmıştır. Elde edilen tozların BET analizleri yapılarak yüzey alanları, gözenek hacimleri ve ortalama gözenek çapları belirlenmiştir. H₃PO₄ ile yapılan aktivasyon işleminde 0,5M, 1M ve 2M konsantrasyonları için numuneler SP0,5, SP1 ve SP2 olarak ve HCl ile yapılan aktivasyon işleminde 0,5M, 1M ve 2M konsantrasyonları için numuneler sırasıyla SC0,5, SC1 ve SC2 olarak kodlanmıştır.

2.3. Isıl Aktivasyon

Isıl aktivasyon işleminde toz halde kullanılan β -Sepiyolit ilk yüzey alanı 193,71 m²/g' dır. Sepiyolit örnekleri H₃PO₄ (fosforik asit) ve HCl (hidroklorik asit) asit ile 0,5M, 1M ve 2M olmak üzere üç farklı asit konsantrasyonunda 80°C' de, geri soğutucu altında,

manyetik karıştırıcıda 1000 rpm' de 6 saat boyunca karıştırılmıştır. Deneylerin tümünde katı/sıvı oranı %10 katı oranında hazırlanmıştır. Aktivasyon sonrası süzülen örnekler 80°C' de 24 saat kurutulduktan sonra 100°C' de 30 dk aktive edilmiştir. Isıl aktivasyon işlemi 316 paslanmaz çelikten yapılmış 400 cm³ hacmindeki reaktör ve bu reaktörü çevreleyen 2000 W ısıtıcı rezistanslı, yalıtımlı fırında gerçekleştirilmiştir. Reaktör içinde inert ortam sağlanabilmesi için 100 ml/dk akış hızında argon gazı kullanılmıştır. Aktivasyon süresi sonunda alınan örnekler pH nötr olana kadar sıcak distile su ile yıkanarak gözeneklerdeki asidin uzaklaşması sağlanmış ve kurutularak BET analizi yapılmak üzere kapalı kaplarda saklanmıştır. H₃PO₄ ile yapılan emdirme sonrası ısıl aktivasyonda 0,5M, 1M ve 2M konsantrasyonları için numuneler sırası ile SPT0,5, SPT1 ve SPT2 olarak ve HCl ile emdirme sonrası ısıl aktivasyon işleminde numuneler 0,5M, 1M ve 2M konsantrasyonları için sırasıyla SCT0,5, SCT1 ve SCT2 olarak kodlanmıştır.

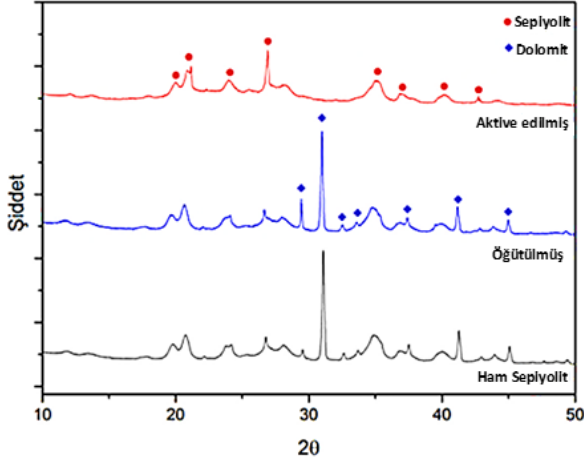
2.4. Karakterizasyon

Malzemelerin yüzey alanlarının gözenek hacimlerinin ve gözenek boyutlarının belirlenmesi amacıyla BET cihazı (Aautochrome, Autosorb-1C) kullanılmıştır. Analizde 77 K' de azot gazının adsorpsiyon izotermi alınmış ve yüzey alanları, gözenek hacimleri, ortalama gözenek çapları ve gözenek boyut dağılımları belirlenmiştir. Örnekler analiz edilmeden önce 300°C sıcaklıkta vakum altında 3 saat süre ile tutularak analize hazır hale getirilmiştir. N₂ adsorpsiyon izotermi 10-6-1 bağıl basınç (P/P₀) aralığında elde edilmiştir. Örneklerin yüzey alanları (S_{BET}) BET (Brunauer, Emmett and Teller) eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Gözenek boyut dağılımları, adsorpsiyon izoterminden yararlanılarak BJH yöntemiyle belirlenmiştir. Toplam gözenek hacimleri bağıl basıncın yaklaşık olarak 1'e eşit olduğu noktadan hesaplanmıştır. Bu noktada tüm gözeneklerin dolduğu kabul edilmektedir. Mezogözenek hacimleri ise toplam gözenek hacminden mikro gözenek hacminin çıkarılmasıyla hesaplanmıştır. Mikrogözenek hacmi (V_{mikro}) ve mikrogözenek yüzey alanları (S_{mikro}) ise DR (Dubinin-Radushkevich) yöntemiyle belirlenmiştir.

XRD analizleri, Panalytical EMPYREAN marka cihaz ile 10-50° tarama aralığında ve 1°/dk tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Rietveld analizleri, 04-017-9666 PDF numaralı sepiyolite ve 01-083-5732 PDF numaralı dolomit fazlarına ait CIF (crystallographic information file) dosyaları kullanılarak MAUD programı ile gerçekleştirilmiştir.

3. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

Öğütme öncesi, kuru öğütme sonrası ve H_3PO_4 ile aktivasyon işlemi sonrasında numuneler üzerinde gerçekleştirilen XRD analizi sonuçları Şekil 2' de, Rietveld analizi sonuçları Tablo 1' de verilmiştir. XRD ve Rietveld analizleri için kuru öğütme ortamında ve asit aktivasyonunda yüzey alanı en yüksek bulunan numuneler seçilmiştir.



Şekil 2. β -Sepiyolitin XRD analiz sonuçları

Şekil 2, asit muamelesinden önce ve sonra sepiyolitin XRD şablonları görülmektedir. Piklerin pozisyonları hepsinde aynıdır ancak bazı piklerin şiddeti asit aktivasyonu yapılan numuneden farklıdır. Bu farklılık β -sepiyolitin yapısında bulunan yüksek orandaki dolomit mineralinin asit aktivasyonu sonrasında büyük oranda giderildiğini göstermiştir. Tablo 1 de verilen veriler de bu sonucu desteklemektedir. Ham sepiyolit içindeki sepiyolit yüzdesi %81,76, dolomit yüzdesi ise %18,24 olarak tespit edilmiştir bu da sepiyolit mineralinin çok saf olmadığını göstermiştir. 1M H_3PO_4 ile kimyasal aktivasyon sonrasında ise sepiyolit yüzdesi %98,82 ve dolomit yüzdesi %1,18 bulunmuştur. Asit aktivasyonu ile mineral içindeki safsızlıklar büyük oranda azaltılmıştır.

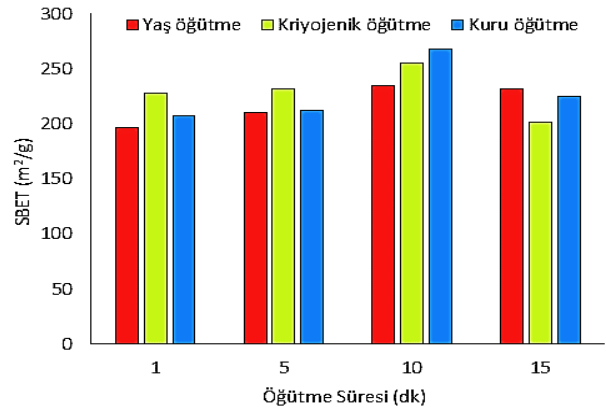
Tablo 1
Rietveld analizi sonuçları

	Sepiyolit	Dolomit
Ham Sepiyolit	%81,76	%18,24
Kuru öğütülmüş Sepiyolit (10 dk)	%82,02	%17,98
Aktive edilmiş Sepiyolit (1M H_3PO_4)	%98,82	%1,18

Kayaç halde temin edilen kahverengi β -Sepiyolit üç farklı ortamda öğütülerek öğütme ortamının ve öğütme süresinin sepiyolitin yapısal özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Öğütme ortamının etkisinin incelenmesi amacı ile kuru, yaş ve kriyojenik ortamda öğütme

işlemleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen tozların BET analizi sonucu yüzey alanları, gözenek hacimleri ve ortalama gözenek çapları belirlenmiş ve sonuçlar Tablo 2 de verilmiştir.

S_{BET} yüzey alanlarındaki değişim Şekil 3' de gösterilmiştir. Yüzey alanları incelendiğinde her üç öğütme ortamında da öğütme süresinin artması ile yüzey alanının 10 dk' ya kadar arttığı daha sonra azaldığı görülmüştür. En yüksek yüzey alanı 268,20 m^2/g ile kuru öğütme ortamında elde edilmiştir. Öğütme ortamının yüzey alanı üzerinde çok büyük bir etkisi olmamıştır. Yaş öğütme ve kriyojenik ortamda öğütme sonrası sepiyolitin yüzey alanı sırası ile 235 m^2/g ve 255 m^2/g olarak değişmiştir. Kuru öğütme işleminde artan süre ile toplam gözenek hacmi 10 dk' ya kadar artmış daha sonra düşmüştür. Yaş ve kriyojenik öğütme işlemlerinde ise artan süre ile toplam gözenek hacmi artmıştır. Mikro gözenek hacmi kuru ve kriyojenik öğütmede 10 dk' ya kadar artmış, 15 dk' da ise azalmıştır, bunun aksine yaş öğütme işleminde mikro gözenek hacmi artan öğütme süresi ile artmıştır. Yaş öğütme ortamında su tanecik etrafında ince bir film tabaka oluşturarak bilyelerin taneciğe çarpma etkisini ve taneciklerin birbirleri ile çarpışma etkilerini azaltmıştır. Bu sayede sepiyolitin mikro ve mezo gözenek yapısının korunduğu görülmüştür. Kriyojenik öğütme ortamında ise sepiyolitik yapı içindeki su donarak öğütme sırasında uygulanan kuvvete karşı gözeneklerin korunmasını sağlamıştır. Kriyojenik öğütmede mezo gözenek hacminin daha büyük olmasının nedeni sepiyolitik yapıda geniş kanal boşluklarında bağlı suyun fazla olması ve kanal çökmesini önlemesi ayrıca donana suyun öğütme sırasında oluşabilecek daha küçük gözenekleri engellemesi olarak görülebilir. Elde edilen gözenek çapları da bu sonucu doğrulamaktadır. En yüksek gözenek çapı kriyojenik ortamda elde edilmiştir. Her üç öğütme ortamında da gözenek çapının 10 dk' ya kadar küçüldüğü ancak 15 dk öğütme süresinde çapın arttığı gözlenmiştir.



Şekil 3. Farklı öğütme ortamları ve öğütme sürelerinin sepiyolit yüzey alanına etkisi

Yüksek yüzey alanı elde edilen kuru öğütme işlemi üzerinden sepiyolit yapı incelenmesine devam edilmiştir. Kuru öğütme sonucu elde edilen tozun partikül boyut dağılımı analizi yapılarak partikül boyutu belirlenmiştir. Ortalama tane boyutları 1 dk öğütmede 11,719 μm , 5 dk öğütmede 8,932 μm , 10 dk öğütmede 10,569 μm , 15 dk öğütmede 14,510 μm çıkmıştır. Öğütmenin ilk aşamasında tane boyunun küçülmesi ve yüzey alanının artmasının sebebi tabakaların birbirinden ayrılması, kayması ve yeni tabakalar halinde dizilimidir. 10 dk öğütme süresine kadar partikül boyutu küçülmüş daha sonra artmaya başlamıştır. Bu eğilim liflerin kırılarak amorflaşması ve çimento etkisi yaparak topraklanmaya başladığını göstermektedir. Buna bağlı olarak 10 dk öğütme sonrası yüzey alanı azalmıştır. Vucelic vd. (2002) yaptıkları çalışmada kuru öğütme işleminde bilyeli değirmende tanelere hem bilyelerin çarpması hem de tanelerin birbirleri ile çarpışması sonucu yapılarının bozulduğunu ve çimento etkisi nedeniyle aglomera olduklarını belirtilmiştir. Elde edilen veriler literatürde yer alan verileri teyit eder niteliktedir (Kolta vd, 2012; Çınar ve Çelik, 2006).

Asit aktivasyonu sonrası elde edilen örneklerin BET analizleri yapılarak yüzey alanları, gözenek hacimleri ve

ortalama gözenek çapları belirlenmiştir. BET analizi sonucu elde edilen veriler Tablo 3, Tablo 4' te verilmiştir. Asit aktivasyonu ve ısıl aktivasyonun BET yüzey alanı üzerindeki etkisi Şekil 4' te gösterilmiştir. Hidroklorik asit aktivasyonu sonrası örneklerin yüzey alanları incelendiğinde her üç asit konsantrasyonunda sepiyolit aktivasyon öncesi yüzey özelliklerine göre oldukça iyi bir iyileştirme sağlandığı görülmektedir. Aktivasyon öncesi sepiyolit yüzey alanı 193,71 m^2/g iken hidroklorik asit aktivasyonu sonrası ölçülen en yüksek yüzey alanı 459,81 m^2/g olarak 1 M HCl asit konsantrasyonunda elde edilmiştir. Asit konsantrasyonunun artması ile yüzey alanının 1 M HCl asit konsantrasyonuna kadar arttığı daha yüksek konsantrasyonda ise azaldığı saptanmıştır. Hidroklorik asit aktivasyonunda optimum asit konsantrasyonu 1 M olarak belirlenmiştir. Bu konsantrasyonda toplam gözenek hacminin de arttığı belirlenmiştir. Mikro gözenek hacmi 2M' a kadar değişmezken mezo gözeneklerin artışı nedeniyle toplam gözeneklilik artmıştır. Ortalama gözenek çapına bakıldığında da çapın artması mezo gözenek oluşumunun arttığını göstermektedir.

Tablo 2
Farklı Öğütme ortamlarında öğütülen β -Sepiyolit dokusal özellikleri

Kuru öğütme							
Öğütme süresi	S_{BET} , m^2/g	V_{toplam} , cm^3/g	V_{mikro} , cm^3/g	V_{mezo} , cm^3/g	V_{mic} , %	V_{mezo} , %	D_p (Å)
1dk	206,87	0,304	0,0787	0,2253	25,88	74,11	57,45
5dk	212,24	0,318	0,0901	0,2279	28,33	71,66	45,35
10dk	268,20	0,335	0,1010	0,2340	30,14	69,85	40,50
15dk	224,72	0,324	0,0835	0,2405	25,77	74,22	43,93
Yaş öğütme							
Öğütme süresi	S_{BET} , m^2/g	V_{toplam} , cm^3/g	V_{mikro} , cm^3/g	V_{mezo} , cm^3/g	V_{mic} , %	V_{mezo} , %	D_p (Å)
1dk	197,00	0,269	0,0521	0,2169	19,37	80,63	56,51
5dk	210,00	0,275	0,060	0,2150	21,82	78,18	52,36
10dk	235,00	0,304	0,0904	0,2136	29,74	70,26	51,83
15dk	232,00	0,376	0,0915	0,2845	24,34	75,66	64,70
Kriyojenik öğütme							
Öğütme süresi	S_{BET} , m^2/g	V_{toplam} , cm^3/g	V_{mikro} , cm^3/g	V_{mezo} , cm^3/g	V_{mic} , %	V_{mezo} , %	D_p (Å)
1dk	227,42	0,409	0,0253	0,3836	6,190	93,810	71,93
5dk	231,72	0,417	0,0318	0,3848	7,632	92,368	71,91
10dk	255,57	0,441	0,0316	0,4098	7,157	92,843	69,08
15dk	201,67	0,450	0,0099	0,4399	2,201	97,799	89,21

Fosforik asit aktivasyonu sonrası örneklerin yüzey alanları incelendiğinde her üç asit konsantrasyonunun da sepiyolit aktivasyon öncesi yüzey özelliklerine göre iyileştirme sağlandığı görülmektedir. Aktivasyon öncesi

sepiyolit yüzey alanı 193,71 m^2/g iken fosforik asit aktivasyonu sonrası ölçülen en yüksek yüzey alanı 462,60 m^2/g olarak 1M asit konsantrasyonunda elde edilmiştir. Asit konsantrasyonunun artması ile yüzey alanının 1 M H_3PO_4 asit konsantrasyonuna kadar arttığı

daha yüksek konsantrasyonda ise azaldığı saptanmıştır. Fosforik asit aktivasyonunda da optimum asit konsantrasyonu 1M olarak belirlenmiştir. Toplam gözenek hacminin artan konsantrasyon ile arttığı belirlenmiştir. Mikro gözenek hacmi artan konsantrasyon ile azalırken mezo gözenek hacminin artışı toplam gözenek hacmini artırmıştır. Elde edilen sonuçlar Sepiyolit asit aktivasyonu konusunda yapılmış çalışmalardaki sonuçlar ile uyumludur. Asit aktivasyonu sırasında suyun ve bazı inorganiklerin

yapıdan ayrılması gözenek duvarlarının zayıflamasına ve gözenek duvarlarının açılmasına neden olabilir. Bu nedenle, asit aktivasyonu mezo ve makro gözenek hacimlerinin miktarını artırabilir. Asit işlemi sırasında oktahedral tabakada bulunan Mg^{+2} ' yi uzaklaştırır, ancak tetrahedral tabakada koordine edilmiş Si^{+4} kalır ve sepiyolit amorf silikaya (Si-O-Si) dönüştüğünde başlangıçta mikro gözenekli olan yapı mezo gözenekli yapıya dönüşür (Lv vd., 2017).

Tablo 3

Asit ile yapılan aktivasyon sonucu β -Sepiyolit dokusal özellikleri

HCl asit aktivasyonu								
Örnek Kodu	Asit konsantrasyonu (M)	S_{BET} , m ² /g	V_{toplam} , cm ³ /g	V_{mikro} , cm ³ /g	V_{mezo} , cm ³ /g	V_{mic} %	V_{mezo} %	Dp (Å)
SC0,5	0,5	439,68	0,440	0,021	0,419	4,774	95,226	48,532
SC1	1	459,81	0,594	0,021	0,573	3,602	96,398	57,167
SC2	2	374,42	0,547	0,013	0,533	2,417	97,583	62,598
H ₃ PO ₄ asit aktivasyonu								
Örnek Kodu	Asit konsantrasyonu (M)	S_{BET} , m ² /g	V_{toplam} , cm ³ /g	V_{mikro} , cm ³ /g	V_{mezo} , cm ³ /g	V_{mic} %	V_{mezo} %	Dp (Å)
SP0,5	0,5	330,84	0,329	0,043	0,287	13,038	86,962	51,445
SP1	1	462,60	0,488	0,029	0,458	5,975	94,025	50,548
SP2	2	418,99	0,572	0,023	0,549	4,107	95,893	60,443

Tablo 4

Asit ön işlemi sonrası ısıl aktivasyon sonucu β -Sepiyolit dokusal özellikleri

HCl asit aktivasyonu								
Örnek Kodu	Asit konsantrasyonu (M)	S_{BET} , m ² /g	V_{toplam} , cm ³ /g	V_{mikro} , cm ³ /g	V_{mezo} , cm ³ /g	V_{mic} %	V_{mezo} %	Dp (Å)
SCT0,5	0,5	382,82	0,479	0,024	0,455	5,106	94,894	55,699
SCT1	1	370,67	0,475	0,027	0,449	5,588	94,412	58,100
SCT2	2	232,62	0,332	0,004	0,328	1,114	98,886	62,237
H ₃ PO ₄ asit aktivasyonu								
Örnek Kodu	Asit konsantrasyonu (M)	S_{BET} , m ² /g	V_{toplam} , cm ³ /g	V_{mikro} , cm ³ /g	V_{mezo} , cm ³ /g	V_{mic} %	V_{mezo} %	Dp (Å)
SPT0,5	0,5	297,98	0,313	0,035	0,278	11,144	88,856	51,865
SPT1	1	330,32	0,338	0,015	0,323	4,355	95,645	48,677
SPT2	2	312,16	0,317	0,011	0,306	3,491	96,509	50,826

Kimyasal aktivasyonda karşılaştırılan iki asitte H₃PO₄ asidin daha yüksek yüzey alanı oluşturmasının nedeni aktivasyon ortamında HCl aside göre daha fazla H⁺ iyonu sağlamasıdır. Böylece sepiyolit yapısındaki Mg⁺² iyonlarının değişimi daha etkin olarak sağlanmış ve yüzey alanı artmıştır. Ancak asit konsantrasyonun

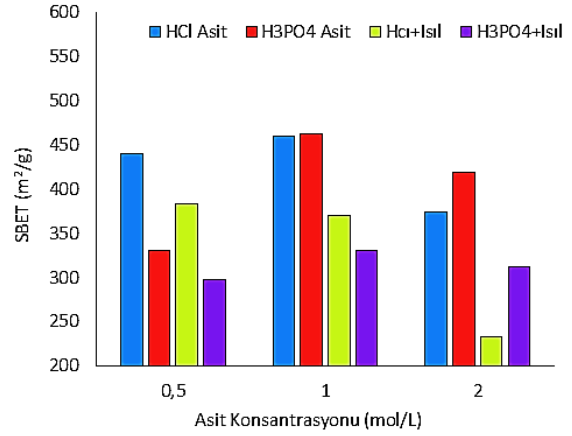
artması ile sepiyolit yüzey alanının düşmesi, yapıdan daha Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO ve K₂O gibi yapıların uzaklaşması sonucu daha amorf bir yapı oluşmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca HCl asit ile elde edilen mikro gözenek hacimlerinin H₃PO₄ aside göre daha düşük olmasının nedeni asitlik kuvvetinin yüksek olmasıdır.

Yapılan literatür çalışmaları asitlik kuvveti arttıkça gözenekliliğin azaldığını ve yüzey alanının düştüğünü göstermiştir.

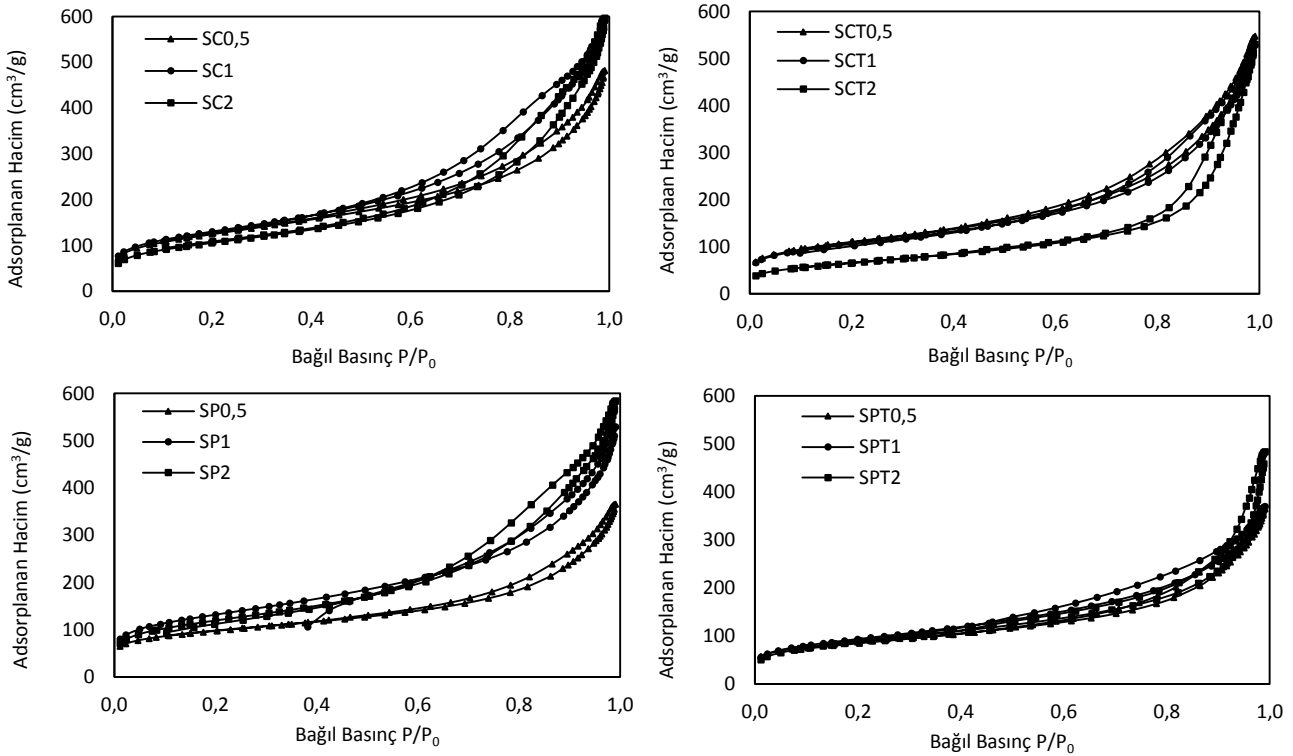
Asit aktivasyonu ve ısıl aktivasyon ile elde edilen tozların azot adsorpsiyonu sonuçları adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ile değerlendirilmiştir. Sonuçlar Şekil 5' te verilmiştir. Numunelerin tümünün göstermiş olduğu adsorpsiyon izotermi Brunauer-Deming-Deming-Teller (BDDT) sınıflandırmasına göre Tip IV izotermine uygundur. Tip IV izoterm mikro ve mezo gözenek karışımının varlığını göstermektedir. Tip IV izotermde birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha yüksek olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermidir.

Genellikle mikro ve mezo gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir. Bağlı basınç 0,1' den düşük olduğunda adsorplanan azotun azaldığı görülmektedir. Her izoterm başlangıç kısmında mikro gözenekli malzemelerin özelliği olan düşük bağıl basınç bölgesi mevcuttur. Bu izotermde doğruların eğimi artan bağıl basınç ile artmıştır. Her iki asitte de 0,5 M asit konsantrasyonunda adsorplanan gaz hacminin daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun

nedeni yüzey alanının ve mezo gözenek hacminin bu konsantrasyonda düşük olmasıdır. Bu sonuçlar genel olarak malzemelerin mikro ve mezo gözeneklerden oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4. Asit ve ısıl aktivasyonun sepiyolit yüzey alanına etkisi



Şekil 5. HCl ve H₃PO₄ asit ile aktive edilen sepiyolit azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Asit ön işlemi ve ısıl aktivasyon sonrası elde edilen numunelerin tümünün göstermiş olduğu adsorpsiyon izotermi de Tip IV izotermine uygundur. Bağlı basınç 0,1' den düşük olduğunda adsorplanan azotun azaldığı

bu izotermde de görülmektedir. Her izoterm başlangıç kısmında düşük bağıl basınç bölgesi mevcuttur. Bu durum yapıda mikro gözeneklerin olduğunu göstermektedir. Her iki asitte de 0,5 M ve 1 M

asit konsantrasyonunun gösterdiği davranış benzerdir ancak 2M HCl asit ile yapılan aktivasyon sonucu sepiyolit adsorpladığı gaz hacminin oldukça düştüğü gözlenmiştir. Bunun nedeni mikro ve mezo gözenek yapılarının bozulmasından kaynaklanmaktadır. HCl asidin asitlik kuvvetinin yüksek olması yapının daha fazla bozulmasına ve adsorpsiyon kapasitesinin düşmesine neden olmuştur. Bunun yanı sıra asit aktivasyonu ve ısı aktivasyonu karşılaştırıldığında sepiyolite hem asit ön işleminin yapılmış olması hem de ısı aktivasyonunun yapılması sepiyolit gözenek yapısının bozulmasına neden olmuştur. Bu bozulma neticesinde ısı aktivasyonu sonucu mikro ve mezo gözenek hacmi dolayısıyla toplam gözenek hacmi ve yüzey alanı yalnızca asit aktivasyonu sonucu elde edilen özelliklere göre daha düşüktür. Bu durum sepiyolit adsorpsiyon kapasitesinin düşmesine neden olmuştur. Bu sonuçlara göre sepiyolit yüzey özelliklerinin geliştirilmesinde asit aktivasyonu yeterlidir. En yüksek yüzey alanının elde edildiği 1M H₃PO₄ asit aktivasyonu optimum aktivasyon koşulu olarak kabul edilebilir.

4. Sonuç

Bu çalışmada toz halde ve kayaç halde alınan sepiyolitlerde sepiyolit yüzey alanını artırılması ve daha iyi yüzey özelliklerine sahip bir adsorban elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla kuru, yaş ve kriyojenik ortamda öğütme işlemleri, kimyasal ve ısı aktivasyonu işlemleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen tozların BET analizleri yapılarak yüzey özellikleri belirlenmiştir. Yapılan aktivasyon işlemleri sonucu en yüksek yüzey alanı 1M H₃PO₄ asit aktivasyonunda gözlenmiştir. Öğütme işlemleri ile yüzey alanı geliştirilmiş ancak kimyasal aktivasyon kadar etkili bir sonuç elde edilememiştir. Öğütme ortamları arasında kuru öğütme ortamında daha yüksek yüzey alanı bulunmuştur. Öğütme süresinin etkisi ise sepiyolit yapısında daha etkindir. Süre uzadıkça yapı bozulmuştur. Bunun nedeni öğütme sırasında sepiyolite uygulanan mekanik baskının sepiyolitik yapıyı bozması, tabakaların birbiri üzerine yığılması sonucu yüzey alanının düşmesidir. Sepiyolit öğütülerek yüzey özelliklerinin geliştirilmesi için en fazla 10 dk'lık öğütme süresi yeterlidir. Kimyasal aktivasyonda karşılaştırılan iki asitte H₃PO₄ asidin daha yüksek yüzey alanı oluşturmasının nedeni aktivasyon ortamında HCl aside göre daha fazla H⁺ iyonu sağlamasıdır. Böylece sepiyolit yapısındaki bazı iyonların ve suyun uzaklaşması daha etkin olarak sağlanmış ve yüzey alanı artmıştır. Ayrıca asit kuvvetinin artması sepiyolit yapısının daha çok bozulmasına neden olmuştur. Asit konsantrasyonunun artması ise daha amorf bir yapının oluşmasına ve yüzey alanının düşmesine neden olmuştur. Sepiyolite hem asit ön işleminin yapılması hem de ısı aktivasyonunun yapılması sonucu mikro ve mezo gözenek hacmi, dolayısıyla toplam gözenek hacmi ve yüzey alanı azalmıştır. Bu durum sepiyolit

adsorpsiyon kapasitesinin düşmesine neden olmuştur. Bu sonuçlara göre sepiyolit yüzey özelliklerinin geliştirilmesinde yalnızca asit aktivasyonu daha verimlidir.

Bu çalışmayla ülkemizde rezerv açısından zengin bulunan sepiyolit mineralinden çeşitli amaçlarla kullanılacak ekonomik bir adsorban malzeme elde edilebileceği ortaya konmuştur.

Teşekkür

Bu çalışma Esalba Metal Sanayi ve Tic. A.Ş tarafından desteklenen "Bacasız davlumbazlar için sepiyolit türü adsorban içeren koku giderici filtre geliştirilmesi" konulu proje kapsamında yapılmıştır.

Araştırmacıların Katkısı

Bu çalışmada; Derya YILDIZ, deneylerin tasarımı, uygulanması, analiz sonuçlarının hesaplanması ve yorumlanması, bilimsel yayın araştırması, makalenin oluşturulması; Duygu YANLIZOĞLU, proje yürütücüsü olarak katkı sağlamışlardır.

Çıkar Çatışması

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir.

Kaynaklar

- Radojević, M., Jović, V., Vitorović D. (2002). Study Of Sepiolite From Golés (Kosovo, Yugoslavia).I. Sorption capacity. *J.Serb.Chem.Soc.* 67(7), 489–497. Erişim adresi: <https://www.shd.org.rs/JSCS/Vol67/No7/V67-No7-04.pdf>
- Murray HH. (2007). Applied clay mineralogy: occurrences, processing, and application of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays. Amsterdam: Elsevier.
- Balcı, S., (1999). Effect of heating and acid pore size distribution pre-treatment of sepiolite, *Clay Minerals*, 34, 647-655. Erişim adresi: <https://doi.org/10.1180/claymin.1999.034.4.10>
- Galan, E. (1996). Properties and Applications of Polygarskite-Sepiolite. *Clays. Clay minerals*, 31, 443-53. Erişim adresi: <https://doi.org/10.1180/claymin.1996.031.4.01>
- Sabah, E., Çelik, M.S., (1999). Sepiyolit: Özellikleri ve Kullanım Alanları, 3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir. Erişim adresi:

http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/a02387b02ce7de2_ek.pdf

Cornejo, J., Hermosin, M.C. (1988). Structural Alteration of Sepiolite by Dry Grinding. *Clay Minerals*, 23, 391-398. Erişim adresi:

<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.539.2551&rep=rep1&type=pdf>

Alver, B. E., (2018), Hydrogen adsorption on natural and sulphuric acid treated sepiolite and bentonite, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 831-838. Erişim adresi:

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.159>

Zhou, C.H., Li, G.L., Zhuang, X.Y., Wang, P.P., Tong, D.S., Yang, H.M., Lind, C.X. Li, L., Zhang, H., Ji, S.F., Yu, W.H., (2017). Roles of texture and acidity of acid-activated sepiolite catalysts in gas-phase catalytic dehydration of glycerol to acrolein, *Molecular Catalysis*, 434, 219-231. Erişim adresi:

<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2016.12.022>

Srasra N. F., Srasra, E., (2016). Acid treatment of south Tunisian palygorskite: Removal of Cd(II) from aqueous and phosphoric acid solutions, *Desalination*, 250, 26-34. Erişim adresi:

<https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.01.043>

Franco F., Pozo M., Cecilia J.A., Benítez-Guerrero M., Pozoc E., Martín Rubí J.A., (2014). Microwave assisted acid treatment of sepiolite: The role of composition and "crystallinity". *Applied Clay Science*, 102, 15-27. Erişim adresi:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.10.013>

Valentín J.L., López-Manchado M.A., Rodríguez A., Posadas P., Ibarra L., (2007), Novel anhydrous unfolded structure by heating of acid pre-treated sepiolite, *Applied Clay Science*, 36, 245-255. Erişim adresi:

<https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.10.005>

Vučelić D., Šimić, D., Kovačević, O., Dojčinović, M., Mitrović, M. (2002). The effects of grinding on the physicochemical characteristics of white sepiolite from Goleš. *J. Serb. Chem. Soc.* 67(3), 197-211. Erişim adresi: <https://www.researchgate.net/publication/26402483> The effects of grinding on the physicochemical characteristics of white sepiolite from Goleš

Koltka, S., Can, M.F., Sabah, E., Majdan. M. (2012). The Effect of Grinding Media Type in Vibrating Mill Dry Grinding on the Rheological Properties of Sepiolite. Proceedings of XIIIth International Mineral Processing Symposium – Bodrum-Turkey. Erişim adresi: <https://www.researchgate.net/publication/27229442>

Çınar, M., Çelik, M.S. (2006). Yüksek Viskoziteli Endüstriyel Uygulamalarda Sepiyolitinin Öğütme Mekanizması. *İtÜdergisi/dmühendislik* 5(2), 68-

78. Erişim adresi: http://www.itudergi.itu.edu.tr/index.php/itudergisi_d/article/view/549

Lv Y., Hao F., Liua P., Xiong S., Luo H., (2017). Improved catalytic performance of acid-activated sepiolite supported nickel and potassium bimetallic catalysts for liquid phase hydrogenation of 1,6-hexanedinitrile, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 426, 15-23. Erişim adresi: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.10.029>