



SEPIYOLİT CEVHERİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ VE ISIL DAVRANIŞI

¹Hilal Asya KARABULUT , ²Yasemen KALPAKLI 

^{1,2}Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul, TÜRKİYE
¹hilalkarabulut19@gmail.com, ²kalpakli@yildiz.edu.tr

(Geliş/Received: 23.12.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 01.02.2022)

ÖZ: Su canlı hayatı için en önemli ihtiyaçtır. Birçok endüstriyel ve tarımsal faaliyet suların kirlenmesine neden olmakta, insan ve çevre sağlığını mutajenik, alerjik, toksik hatta ölümcül boyutta etkilemektedir. Türkiye, 16 Temmuz 2021 tarihinde resmi gazetede yayımladığı bir genelgede sürdürülebilir ekonomik büyümenin ve iklim değişikliği ile mücadelenin, kaynak-etkin ve yeşil bir ekonomiye geçişin adımlarını 'Yeşil Mutabakat Eylem Planı' ile duyurmuştur. Su arıtımı için, ekonomik ve çevre dostu, ayrıca ikincil bir kirlilik oluşturmeyen yöntemler son zamanlarda daha çok ilgi görmektedir. Adsorpsiyon yöntemi kolay kullanımı, ekonomik ve verimli olması yönüyle birçok akademik çalışmada kendine yer edinmiştir. Türkiye'de ve İspanya'da bol rezerve sahip, doğal bir kil minerali olan sepiyolit, yüzey özellikleri sayesinde tercih edilen bir adsorbandır. Bu makalede sepiyolit minerali ile kanserojen madde, ağır metal, boyar madde, organik ve inorganik kirlilikler gibi birçok maddenin adsorpsiyonu üzerine yapılan çalışmalar incelenmiştir. Sepiyolitin yapısı, yüzey özellikleri, termal davranışı, kimyasal ve ısıl aktivasyon sonrası yapısındaki değişimler ve buna bağlı adsorpsiyon kapasitesindeki değişim açıklanmıştır. Adsorpsiyon yönteminde verimin, adsorban ile adsorbat arasındaki ilişkiye bağlı olduğu görülmüştür. İncelenen çalışmalar, genel olarak yüzey alanının artması ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı yönündedir. Sepiyolitin kimyasal bileşiminde incelendiği üzere yapısında bulunan safsızlıkların giderimi için yapılan birçok aktivasyon işleminin, çoğu çalışmada adsorpsiyon verimini olumlu yönde etkilediği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Su kirliliği, Isıl davranış, Yeşil mutabakat, Adsorpsiyon, Kil mineralleri, Sepiyolit, Boyar madde

General Properties and Thermal Behavior of Sepiolite Ore

ABSTRACT: Water is the most important need for life. Many industrial and agricultural activities cause water pollution and affect human and environmental health mutagenic, allergic, toxic and even fatal. In a circular published in the Official Gazette on 16 July 2021, Turkey announced the steps of sustainable economic growth, combating climate change, and transitioning to a resource-efficient and green economy with the 'Green Reconciliation Action Plan'. For water treatment, economical and environmentally friendly methods, which also do not cause secondary pollution, have received more attention recently. The adsorption method has taken its place in many academic studies due to its ease of use, economic and efficiency. Sepiolite, a natural clay mineral with abundant reserves in Turkey and Spain, is a preferred adsorbent thanks to its surface properties. In this article, studies on the adsorption of sepiolite mineral and many substances such as carcinogens, heavy metals, dyestuffs, organic and inorganic impurities were examined. The structure of the sepiolite, its surface properties, thermal behavior, changes in its structure after chemical and thermal activation and the change in its adsorption capacity are explained. It was observed that the efficiency of the adsorption method depends on the relationship between adsorbent and adsorbate. The studies examined generally show that the adsorption capacity increases with the increase of the surface area. As examined in the chemical composition of the sepiolite, it has been concluded that

many activation processes for the removal of impurities in its structure affect the adsorption efficiency positively in most studies.

Keywords: Water pollution, Thermal behavior, Green Agreement, Adsorption, Clay minerals, Sepiolite, Dyestuff

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Su, tüm canlıların ihtiyaç duyduğu temel gereksinimlerden biridir. İçme, kullanma ve endüstriyel su tüketimi dünyada ekonomik büyümenin ve gelişmenin de bir göstergesidir. Birçok endüstri fabrikasyon, yıkama, buharlaştırma, kurutma ve enerji üretimi gibi işlemler için çok miktarda su kullanılmaktadır (Uzun ve diğ., 2014). Su kirliliği; suların aktığı ortamlarda fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak doğal niteliğini ve görünümünü bozması olarak tarif edilebilir (Cırık ve diğ., 2013). Küresel ve çevresel değişikliklere neden olan su kirliliğinin birincil sebepleri, belediye atık suları ile endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerden kaynaklanan atık sulardır (Singh ve diğ., 2020). Yeryüzündeki kirlilik unsurları içinde insan sağlığını büyük boyutta tehdit eden ana unsurlar, su kirliliğine ilişkin olanlardır. Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) verilerine göre, gelişmekte olan ülkelerde ortaya çıkan tüm hastalıkların %80'i içme suyundan kaynaklanmaktadır (Cırık ve diğ., 2013). Birçok endüstriyel faaliyet, suya ve toprağa salınan çok sayıda kirletici üretir, bu nedenle büyük bir sağlık tehdidi oluşturur ve potansiyel olarak gelecek nesiller için geri dönüşü olmayan hasarlara neden olabilir (Junior ve diğ., 2020). Endüstriyel atık sularda asitler, bazlar, çözünmüş organik ve inorganik kimyasallar, askıda katı maddeler, fosfor, nitrojen, ağır metaller (örneğin kadmiyum, krom, bakır, kurşun, cıva, nikel, çinko), siyanür, toksik organik kimyasallar, yağlı malzemeler, boyarmaddeler ve uçucu kimyasallar, bunun yanı sıra ısıl özelliklerinden (örneğin, yüksek sıcaklık) kaynaklanan kirlilikler bulunabilir (International Finance Corporation, 2007).

Tekstil endüstrisi en büyük su tüketicilerinden biridir ve dolayısıyla sıvı atık su üreticileridir. Boyama ve terbiye işlemleri, tuzlar, asitler, bazlar, katkı maddeleri ve sabitlenmemiş boyalar içerir ve ürün başına 45–450 m³/ton aralığında atık su üretir (Silvia ve Rui, 2016). Renklendiricilerin ana kategorisi olan sentetik boyalar tekstil, deri, kozmetik, kağıt, baskı, plastik vb. çeşitli sektörlerde çok miktarda kullanılan ürünlerdir. Genellikle azo, monoazo, diazo, nitro, azin, tioazin, antrakinin, kinolin, sülfür, ksanten, ftalosiyenin gibi çeşitli kromoforlar, renk taşıyıcı gruplar içeren kompleks aromatik yapılara sahiptirler. Azo boyalar, anaerobik koşullar altında tehlikeli aromatik aminlerin üretilmesi nedeniyle daha toksik olabilirler. Bu atıklar deşarj edilmeden suya veya çevreye bırakılırsa ışığın suya girmesini engelleyerek, suyun pH değerini değiştirerek ve kimyasal oksijen ihtiyacını artırarak suda yaşayan organizmalara, flora ve faunaya zarar verebilirler (Hemmati ve diğ., 2017). Boyalar özellikle mesane kanserine yol açmaktadırlar ve direkt olarak temas edilmesi halinde cilt hastalıkları ve alerjik haller oluşturabilmektedirler (Cırık ve diğ., 2013). Potansiyel olarak toksik, kanserojen ve insan sağlığı için mutajenik etkileri vardır, cilt ve solunum yollarının şiddetli tahrişine ve bulantı, kanama, alerjik dermatit, ülser gibi birçok hastalığa neden olurlar. Ayrıca, güçlü renkler nedeniyle de görsel açıdan olumsuz etkilere sahip olabilirler (Hemmati ve diğ., 2017).

Sürdürülebilir bir yaşam için atık su arıtımı zorunlu hale gelmiştir (Demir ve Kalpaklı, 2020). Bu nedenle birçok araştırmacı maliyeti düşük, ikinci bir atık oluşturmeyen arıtma sistemleri için çalışmaktadır. Atık su arıtımı için koagülasyon-flokülasyon, elektrokoagülasyon, adsorpsiyon, membran filtrasyonu gibi fizikokimyasal prosesler, ozonlama, fenton, fotofenton, ultrases gibi ileri oksidasyon prosesleri, aerobik-anaerobik parçalanma, bakteri, mantar ve algler ile gerçekleştirilen biyolojik arıtım yöntemleri gibi birçok arıtım yöntemi kullanılmaktadır (Cırık ve diğ., 2013).

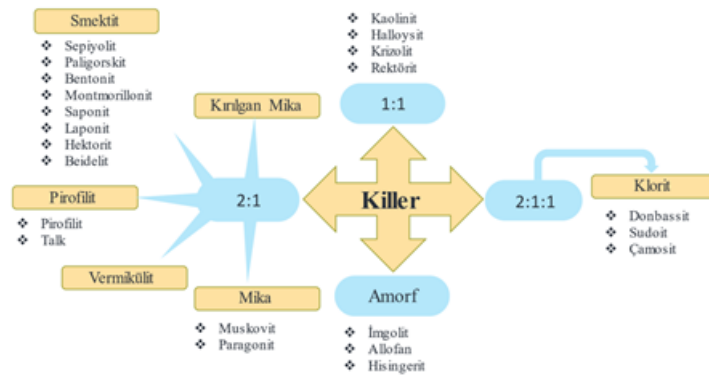
Adsorpsiyon, düşük maliyeti ve yüksek verimliliği nedeniyle, özellikle çevresel iyileştirmede yaygın olarak uygulanan bir arıtım yöntemidir (Wang ve Guo, 2020). Ayrıca kolay kullanımı, daha az enerji gereksinimi ve çevre dostu olması nedeniyle diğer yöntemlere göre daha avantajlıdır. Adsorpsiyon yönteminin etkinliği kullanılan adsorbana göre değişiklik göstermektedir (Demir ve Kalpaklı, 2020). Kil ve kil mineralleri, tarım, mühendislik, jeoloji ve çevre alanları dahil olmak üzere farklı endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılan, düşük maliyetli, doğal olarak oluşan malzemelerdir. Sepiyolit

kili, benzersiz fizikokimyasal özellikleri, düşük maliyeti ve kirleticiler için yüksek adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle büyük ilgi görmüştür (Gaber ve diğ., 2018). Sepiyolit, çevrede doğal ve yaygın varlığı nedeniyle yeşil bir teknoloji olarak kabul edilmiştir (Hamid ve diğ., 2021).

Bu çalışmada, doğal bir kil minerali olan sepiyolit termal özellikleri, yapısal özellikleri, asit aktivasyonu sonrası yapısındaki değişimler, termal modifikasyon sonrası yapısındaki değişimler ve adsorpsiyon davranışı ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Sepiyolit Yapısı, Türleri, Rezerv Durumu ve Kullanım Alanları (Sepiolite Structure, Types, Reserve Status and Usage Areas)

Kil minerallerinin atomik yapısı oktahedral ve tetrahedral olmak üzere iki temel birimden oluşmaktadır. Oktahedral tabaka, alüminyum, demir ve magnezyum atomlarının belli bir koordinasyon içinde düzenlendiği yakından paketlenmiş oksijenler ve hidroksillerden oluşur. Üç pozitif değerlikli alüminyum oktahedral tabakada bulunan katyon olduğunda, yükleri dengelemek için olası pozisyonların sadece üçte ikisi doldurulur. Konumların sadece üçte ikisi doldurulduğunda, mineral dioktahedral olarak adlandırılır. Pozitif yükü iki olan magnezyum mevcut olduğunda, yapıyı dengelemek için üç konumun tümü doldurulur ve mineral trioktahedral olarak adlandırılır. İkinci yapısal birim ise silika tetrahedral tabakadır. Tetrahedronlar, silika tetrahedral levha denilen şeyi oluşturmak için iki yatay yönde sonsuz tekrarlanan altıgen bir ağ oluşturacak şekilde düzenlenmiştir. Silika tetrahedral levha ve oktahedral levhalar, 1:1 kil mineral tabakasını (örneğin kaolinit) veya 2:1 kil mineral tabakalarını (örneğin illit, sepiyolit, paligorskit) oluşturur. Kaolinler, smektit, paligorskit ve sepiyolit gibi başlıca endüstriyel killerin yapısı ve bileşimi, her biri oktahedral ve tetrahedral tabakalardan oluşsa da çok farklıdır. Oktahedral ve tetrahedral tabakaların düzeni ve bileşimi, killerin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki farklılıkları meydana getirir (Murray, 2006; Nurul ve diğ., 2017). Kil mineralinin elektriksel olarak nötr veya negatif yüklü yapısı, kilde tetrahedral ve oktahedral tabakaların birleşmesi sonucu oluşabilir (Suzanne ve diğ., 2017). Katyonik kil doğada yaygındır ve küçük katyonlarla dengelenmiş negatif yüklere sahip alüminosilikat katmanlarından oluşur. Bunlar, endüstriyel uygulamalar için geniş çapta incelenen sepiyolit, montmorillonit, palygorskite ve bentonit gibi bileşikler içerir (Elshaday ve diğ., 2021). Çeşitli sayıda kilin varlığı bazal aralık, kimyasal bileşim ve şişme davranışı olarak üç temel kritere dayanır. Killerin su moleküllerini yapılarına alma yeteneği, şişme davranışı olarak bilinir ve killer için önemli bir özelliktir. Genel olarak killer, doğal ve sentetik killer olarak geniş bir şekilde kategorize edilebilir (Nurul ve diğ., 2017). Killerin genel sınıflandırılması Şekil 1’de gösterilmektedir.

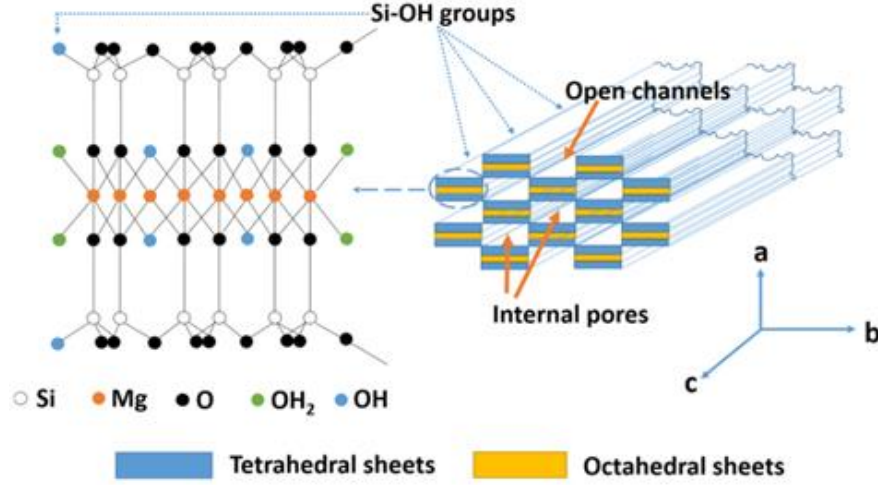


Şekil 1. Killerin sınıflandırılması

Figure 1. Classification of clays

Sepiyolit ($\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), lifli bir morfolojiye sahip doğal bir hidratlanmış magnezyum silikattır (Qingjie ve diğ., 2018). Sepiyolit genel yapısı, c-ekseni yönünde (fiber eksen) blok ve tünellerin birbiri ardına dizilmesinden oluşmaktadır (Duman ve diğ., 2015). Sepiyolit 2:1 tabakalı bir yapıya sahiptir (Murray, 2006; Nurul ve diğ., 2017). Her bir blok, iki tetrahedral silika tabakadan ve Mg içeren merkezi

bir oktahedral tabakadan oluşur. Silika tabakalarının süreksizliğinden dolayı silikat tanelerinin dış yüzeylerinde silanol grupları (Si-OH) yer almıştır (Duman ve diğ., 2015). Sepiyolit yapı Şekil 2’de gösterilmektedir (Liu ve diğ., 2020).



Şekil 2. Sepiyolit yapı (Liu ve diğ., 2020)

Figure 2. Structure of sepiolite

Sepiyolit içeriğinde farklı yerlerde konumlanmış dört farklı su molekülü mevcuttur (Çağlar, 2019; Doğan ve diğ., 2008);

- Higroskopik su/Fiziksel su: Mineral yüzeyine emilmiş su molekülleridir (Çağlar, 2019).
- Zeolitik su: Tetrahedral tabakadaki oksijen atomları ile veya diğer su molekülleri ile hidrojen bağı yapmış su molekülleridir (Duman ve diğ., 2015).
- Kristal/Bağlı/Koordine su: Oktahedral tabakanın uç magnezyum koordinasyonunda yer alan su molekülleridir (Duman ve diğ., 2015).
- Hidroksil/Bünye suyu: Oktahedral tabakanın merkezinde magnezyum koordinasyonunda yer alan su molekülleridir (Liu ve diğ., 2020).

Sepiyolit doğada iki şekilde bulunur; α -sepiyolit (lületaşı) ve β -sepiyolit (sedimanter sepiyolit, tabakalı sepiyolit, sanayi sepiyoliti), bu ikisi bileşimi, bazı özellikleri ve kullanım alanlarıyla birbirinden ayrılır. α -sepiyolit yoğun ve katı yumrular halindedir, pipo, süs ve takı eşyaları, tespih, biblo gibi eşyaların yapımında kullanılır ve Türkiye'nin Eskişehir, Konya illeri civarında oluşur. β -sepiyolit katmanlı, yassı, küçük ve yuvarlak partiküller veya camsı agregalar halinde bulunur. β -sepiyolit, Türkiye'nin Eskişehir, Çanakkale, Bursa, Isparta ve Kütahya illeri civarında oluşum göstermektedir (Burçak ve Yalçın, 2016).

Fillosilikatlar (tabakalı silikatlar) grubuna ait sepiyolit lifli yapısı, büyük mikro gözenek hacmi, yüksek yüzey alanı, kristal morfolojisi ve kimyasal kompozisyonu gibi özellikleriyle birçok kullanım alanına sahiptir (Burçak ve Yalçın, 2016; Murray, 2006). Bir başka arzu edilen özelliği ise uzun ince parçacıkların herhangi bir sıvıya eklendiğinde yüksek viskoziteye neden olmasıdır (Murray, 2006). Sepiyolit endüstriyel uygulamaları ile ilgili olarak dikkate alınması gereken önemli bir parametre, partiküllerin aglomera olma eğilimidir. Bu bağlamda, özellikler yığılma durumuna bağlı olarak değişir. Sepiyolit, istenilen özelliklere göre demetler halinde veya tek tek iğneler halinde kullanılabilir. Demetler, sert parçacıklar üretmek için birbirine bağlanan birçok ayrı iğneden oluşur. İğnelerin bu şekilde paketlenmesi sonucunda, endüstriyel adsorbanlar, çevre deodorantı, renk giderici ajanlar, topaklanma önleyici ajanlar, farmasötik kullanımlar, tarım kimyasalları için taşıyıcılar gibi uygulamalarda yüksek absorpsiyon kapasitesi nedeniyle yaygın olarak kullanılan oldukça gözenekli bir malzeme elde edilir. Sepiyolit geniş endüstriyel uygulamaları sorptif, reolojik ve katalitik olarak sınıflandırılabilir (Galan ve Singer, 2011). Sepiyolit birçok akademik çalışmada atık sulardan, boyar madde (Duman ve diğ., 2015; Largo ve diğ., 2018; Qingjie ve diğ., 2018; Silvia ve Rui, 2016), ağır metal (Gaber ve diğ., 2018), florür (Lee ve diğ., 2020), fosfat (Hong ve diğ., 2020), kansorejen madde (Yan ve diğ., 2020), kafein (Junior ve diğ.,

2020) gibi birçok kirleticinin giderimi için adsorbent madde olarak kullanılmaktadır. Atık su arıtımı dışında, hayvan altlığı olarak, deterjan ve temizlik maddelerinde sert suların yumuşatılmasında, kozmetikte kıvam arttırıcı olarak, ilaç sektöründe dolgu malzemesi olarak uygulamaları vardır (Meşecikli, 2014; Meşe ve diğ., 2018). Metanolden hidrokarbon üretimi, sıvı yakıtların hidrojenasyonu, olefinlerin doygun olmayan karbon bağlarının hidrojenasyonu gibi katalik uygulamaları, tarımda toprak düzenleyici, gübre (Hong ve diğ., 2020), asfalt kaplamalarında asbest yerine kalınlaştırıcı olarak, kağıt, filtre ve kauçuk sanayisinde dolgu maddesi olarak reolojik uygulamaları ve lif takviyeli çimento üretiminde (Saka ve diğ., 2018), tuğla ve seramik üretiminde de katkı maddesi olarak çeşitli kullanım alanları mevcuttur. Farmasötik ürünlerde ve kozmetiklerde killer, kimyasal özellikleri (kararlılık, kimyasal saflık ve formülasyondaki diğer bileşenlerden herhangi biriyle veya koşullandırma materyalleri ile reaksiyona girmeme), fiziksel özellikleri (doku, su içeriği, partikül boyutu), toksikolojik özellikleri (atoksisite, mikrobiyolojik güvenlik ve saflık) ve organoleptik özellikleri (renk ve tat) ile kullanım için uygundur. Bu kil mineralleri, kokusuz ve tatsız, ince, beyaz renkli tozlar olarak ve pütürsüz yapıda oluşur (Galan ve Singer, 2011). Sepiyolit, şişmeyen ve gözenekli yapısı sayesinde sorunlu toprakların yönetiminde tarımsal sistemde kullanılabilir (Hamid ve diğ., 2021). Sepiyolit kullanım alanları Şekil 3'te özetlenmiştir.



Şekil 3. Sepiyolit kullanım alanları

Figure 3. Usage areas of sepiolite

Sepiyolit Türkiye, Somali Ceelbuur, Güney Orta Çin ve İspanya'da önemli rezervlere sahip ucuz ve bol miktarda var olan doğal bir kil mineralidir (Lee ve diğ., 2020). Dünyada sedimanter sepiyolit büyük bir çoğunluğu (15-20 milyon ton) İspanya'da bulunmaktadır (Burçak ve Yalçın, 2016). İspanya en büyük sepiyolit üreticisidir ve dünyanın yıllık üretiminin yaklaşık %95'ini oluşturmaktadır. Atapulgit, sepiyolit ve kalsiyum montmorillonit dahil olmak üzere tüm dolgun toprak killerinin toplam dünya üretiminin 3,3 milyon tonu aştığı tahmin edilmektedir. 2010 yılında sepiyolitinin yıllık tonajı 850.000 ton olarak tahmin edilmiştir (Galan ve Singer, 2011). Dünyadaki toplam sepiyolit rezervinin 350 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir (Çağlar, 2019). MTA'nın 2013 raporuna göre Türkiye'deki sanayi sepiyolitinin rezervi ise 13,5 milyon ton civarındadır (Burçak ve Yalçın, 2016). Bu bilgiler farklı kaynaklarda değişkenlik göstermektedir. Dünyadaki bazı sepiyolit oluşumları Dünya Sağlık Teşkilatının (WHO) normlarını karşılamamaktadır. Bazı Afrika ülkelerindeki oluşumlar (Kenya, Namibya ve Tanzanya) ise düşük reolojik özellik ve yapısal farklılıklar nedeniyle sadece basit sorptif amaçlara uygun kullanılabilir (Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, 2021).

Türkiye'deki sepiyolit yatakları, özellikle Eskişehir Havzası yataklarından bahsetmekle birlikte, yaygın dağılımları ve kaliteleri nedeniyle önemlidir. Önemli şehirleri referans olarak sepiyolit yatakları ile üç sektör oluşturulabilir; Eskişehir-Konya, Denizli ve Sivas. Sadece Eskişehir ilinde nodüler sepiyolit için toplam rezerv yaklaşık 17.000 tondur. İç Anadolu'da tabakalı, saf ve dolomitik sepiyolitlerin (>%50 sepiyolit) yaklaşık 1,5 milyon ton rezervi belirlenmiş olup, birkaç milyon ton sepiyolitli dolomit (<%50 sepiyolit) olduğu tahmin edilmektedir. Saf ve safa yakın nodüler sepiyolitler 20-40 ton/yıl olarak üretilmekte ve boru, boru kaplama ve sanat eseri, süs ve pres malzemeleri yapımında tüketilmektedir. Tabakalı sepiyolitlerin, üretimleri yıldan yıla değişmekle birlikte 1990'lı yıllarda kabaca 20.000-60.000 ton/yıl'a ulaşmış ve sınırlı miktarlarda pet-kum, emici ve petrokimya sanayinde kullanılmıştır (Galan ve Singer, 2011).

Türkiye'deki sepiyolit miktarı Dünya'daki toplam rezervin %16'sını oluşturmaktadır (Çağlar, 2019). Lületaş rezervleri ülkemiz haricinde Tanzanya, Somali, Kenya ve Meksika'da bulunmaktadır (Sabah ve Çelik, 1999). Türkiye'de en önemli lületaş yatakları Eskişehir ve Konya illerinde bulunmaktadır. Sedimanter sepiyolit en çok İspanya'da olmakla birlikte ABD, Çin ve Türkiye'de yatakları bulunmaktadır. MTA Genel Müdürlüğü tarafından 1990 yılında sedimanter sepiyolit rezervleri ile ilgili araştırmalar yapılmaya başlanmıştır (Çağlar, 2019). Türkiye'nin ekonomik olarak değerlendirilebilecek endüstriyel sepiyolit yatakları, Eskişehir, Çanakkale, Tokat, Bursa, Kütahya ve Isparta'da bulunmaktadır (Burçak ve Yalçın, 2016). Ülkemizde endüstriyel sepiyolit üretimi, Eskişehir-Sivrihisar güneyi Neojen havzasında, İlyaspaşa ve Yenidoğan köyleri civarındaki ocaklarda zaman zaman yürütülmektedir. Buna ilaveten, Günyüzü-Kayakent civarında da dolomitli sepiyolit üretimi yapılmaktadır (Sabah ve Çelik, 1999). Bu anlamda Türkiye sepiyolit içeriği %50'den fazla, reolojik sınıfa zenginleştirilebilecek rezerv miktarında Dünya'da 2. Sıradadır (Burçak ve Yalçın, 2016).

Fiziksel özellikleri (Physical characteristics)

Sepiyolit, yüksek spesifik yüzey alanı, lifli form, gözenek boşlukları, tünel bileşimi, kristal morfolojisi, yüzey aktivitesi ve düşük katı konsantrasyonlarında kararlı yüksek viskoziteli süspansiyonların oluşumu gibi özel özelliklere sahiptir (Nurul ve diğ., 2017). Sepiyolit diğer kil mineralleriyle karşılaştırıldığında benzersiz gözenek yapısı sayesinde en iyi adsorpsiyon özelliği gösteren kil olarak kabul edilmektedir (Qingjie ve diğ., 2018). Yüksek yüzey alanına (300 m²/g), büyük gözenek hacmine sahiptir ve yüzeyindeki silanol grupları sayesinde çeşitli katalitik uygulamalarda kullanılabilir (Meşe ve diğ., 2018). Sepiyolit su tutma potansiyeline sahiptir ve bazı araştırmalarda toplam ağırlığının %250'sine kadar su tutabilir (Hamid ve diğ., 2021). Sepiyolit gözenekli yapısı sayesinde şişme göstermez (Doğan ve diğ., 2008; Junior ve diğ., 2020). Kil mineralinin şişmesi, kil mineral tipine, elektrolit konsantrasyonuna ve çözeltideki katyonların doğasına bağlıdır (Suzanne ve diğ., 2017). Literatürde yapılan bir çalışmaya göre (Silvia ve Rui, 2016), nitrojen adsorpsiyonu yöntemi ile sepiyolit yüzey alanı 108 m²/g olarak bulunmuştur, "Son Nokta" yöntemi kullanılarak ise 175 m²/g olarak tahmin edilmiştir. Bu değer, nitrojen adsorpsiyonu (108 m²/g) ile ölçülen yüzey alanı ile büyük oranda uyumludur ve kilin şişmediğini doğrular. Sepiyolit hafif, düşük özgül ağırlıklı, yüksek adsorpsiyon (Sarı ve diğ., 2013) ve düşük katyon değişim kapasitesine (20-45 meq/100 g) sahip (Çetişli, 1988), toksik olmayan, ucuz (Hong ve diğ., 2020), ikinci bir kirlilik oluşturmayan bir kil mineralidir (Qingjie ve diğ., 2018). İçeriğindeki organik madde türüne ve miktarına bağlı olarak genelde renkleri beyaz, krem, gri, pembe, açık sarı olabilmektedir ayrıca toprağımsı, kaygan, ince taneli, katı bir görünüme sahiptir (Burçak ve Yalçın, 2016). Farklı killer, malzemelerin bileşimlerine bağlı olarak farklı dış görünüşler sunar (Nurul ve diğ., 2017). Lifli kil minerallerinin oluşumu için optimum pH, sepiyolit için, 8-9'dur (Galan ve Singer, 2011). Alkali doğası nedeniyle sepiyolit, toprak pH'nı önemli ölçüde nötr veya bazik olarak değiştirebilir (Hamid ve diğ., 2021). Sepiyolit fiziksel özellikleri kısaca Çizelge 1'de verilmiştir (Sabah ve Çelik, 1999). Sepiyolit ve paligorskit, modüle edilmiş lifli yapılarının bir sonucu olarak "özel" killer olarak kabul edilir. Bu olağandışı kristal yapı, esas olarak onların benzersiz fiziko-kimyasal özelliklerinden ve yüzey alanı, gözeneklilik, dehidrasyon ve yüksek sıcaklık fazları ve sorpsiyon aktif merkezleriyle ilgili önemli özelliklerinden sorumludur (Galan ve Singer, 2011).

Çizelge 1. Sepiyolit fiziksel özellikleri (Sabah ve Çelik, 1999)*Table 1. Physical properties of sepiolite*

Yapı	2:1 tabakalı, Lifli, Toprağimsi
Görünüm	Kaygan, katı
Renk	Beyaz, krem, kahverengi, pembe, açık sarı
Lif Boyutları	
Uzunluk	100 Å
Genişlik	100-300 Å
Kalınlık	50-100 Å
Gözenek Boyutları	
Mikropor Çapı	15 Å
Mezopor Yarıçapı	15-45 Å
Yoğunluk	2-2.5 g/cm ³
Sertlik (Mohs'a göre)	2-2,5
Kırılma İndisi	1,5
Kurutma Sıcaklığı	40 °C
Erime Sıcaklığı	1400-1450 °C

Mineralojik yapı ve Asit Aktivasyonu ile Değişimi (Mineralogical structure and Change with Acid Activation)

β -sepiyolit genellikle saflık derecesi %90'ın üzerindedir. Sepiyolite eşlik eden ikincil mineraller ve safsızlıklar ise genelde dolomit ya da smektit grubu killer ile manyezit, paligorskit ve detritik minerallerdir. Sepiyolit içerisinde karbonatlı mineraller ile birlikte, kuvars, feldspat ve fosfat içeren safsızlıklara da rastlamak mümkündür. Ayrıca, sepiyolite koyu renk veren organik maddeler de yer alabilmektedir. Ancak bu oran genellikle %10'un altındadır. Dolomitli sepiyolitler çoğunlukla %50 ve daha fazla oranlarda sepiyolit içerirler. Sepiyolit içeriğinin %50'nin altına düştüğü durumlarda, malzeme sepiyolitli dolomit niteliğini kazanır. Ancak, ana sepiyolit seviyesindeki malzemede sepiyolit hemen her zaman %10 ve daha fazla oranlarda bileşimde yer alır (Burçak ve Yalçın, 2016). Sepiyolitlerin kimyasal bileşimleri bazı örnekler dışında genellikle ideal formüllere çok yakındır. Saf sepiyolit Mg:SiO₂ oranı 2:3'tür. Sepiyolit ile yaygın olarak ilişkilendirilen diğer Mg-kil mineralleri, kerolit (oran 3:4) ve Mg-smektit saponit (oran 2:3) ve stevensittir (oran 1:2). Karbonat mineralleri genellikle sepiyolit, en yaygın olarak dolomit ayrıca kalsit ve manyezit ile birlikte bulunur (Galan ve Singer, 2011). Çizelge 2'de sepiyolit çeşitli bölgelere ait kimyasal bileşimi verilmektedir. Çizelgedeki (4), (5), (6) numaralı sepiyolit numunelerinin yüksek oranda CaO içerdiği görülmektedir. MgO miktarının ise tabloda verilen tüm sepiyolit numuneleri için yüksek oranda olduğu açıktır. Yüksek oranda CaO ve MgO içeriği sepiyolit dolomitli (CaMg(CO₃)₂) bir yapıya sahip olduğunun göstergesidir (Meşe ve diğ., 2018).

Çizelge 2. Sepiyolitin kimyasal bileşimi*Table 2. Chemical composition of sepiolite*

Bileşim (%)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
SiO ₂	69.52	52.78	68.147	38.58	30.70	31	63.160	53.65	49.77	63.10
Al ₂ O ₃	2.89	0.91	0.140	2.59	4.20	4	6.181	2.06	1.19	1.08
CaO	0.38	4.57	3.514	31.78	18.25	18	2.867	1.48	0.12	0.49
MgO	24.71	23.75	27.420	25.65	17.95	18	23.958	22.83	21.89	23.80
Fe ₂ O ₃	1.59	0.49	0.724	1.40	1.01	1	2.637	1.12	0.48	0.27
Kızdırma Kaybı	-	17.30	-	-	27.75	28	-	18.16	-	-

(1) Balıkesir, Türkiye (Duman ve diğ., 2015), (2) Eskişehir, Türkiye (Çağlar, 2019), (3) Eskişehir, Türkiye (Largo ve diğ., 2018), (4) Incheon, Güney Kore (Hong ve diğ., 2020), (5) Eskişehir/Sivrihisar, Türkiye (Meşecikli, 2014), (6) Eskişehir, Türkiye (Meşe ve diğ., 2018), (7) Eskişehir/Sivrihisar, Türkiye (Erdoğan, 2018), (8) MCM Geology Turkey (Sabah ve Çelik, 1999), (9) Türkiye (Kok, 2013), (10) Vallecas/Madrid, İspanya (Galan ve Singer, 2011)

Farklı kimyasal bileşimlere sahip sepiyolit cevherlerinin adsorpsiyon kapasitesinin, karşılaştırmalı olarak incelendiği, Li Y. ve ark.'nın 2020 yılında yayınladıkları çalışmaları (Yan ve diğ., 2020), kanserojen madde olan Aflatoksin B₁ (AFB₁) maddesinin adsorpsiyonu üzerinedir. Bu çalışmada sepiyolit numuneleri Çin'in Henan (NYSEP), Hunan (XTSEP) ve Hebei (TSSEP) eyaletlerinden seçilmiştir. NYSEP, XTSEP ve TSSEP numunelerinin sırasıyla CaO içeriği (%27,5, %5,05 ve %12,5), MgO içeriği (%23,3, %12,8 ve %11,7) ve diğer bileşenler XRF analizi ile belirlenmiştir. Yüksek miktarda Si ve Mg, silika tetrahedral tabakalar ve magnezya oktahedral tabakalardan oluşan karakteristik kristal yapıdan, yüksek miktarda Ca ise kalsit ve dolomit gibi minerallerden kaynaklanır. Yüksek miktarda CaO ve MgO içeren TSSEP ve NYSEP numunelerinde XRD analiz sonuçlarına göre kalsit, dolomit ve kuvarsa ait şiddetli pikler görülmektedir. Aflatoksin B₁ maddesi için en iyi adsorpsiyon kapasitesine NYSEP numunesi ile ulaşılmıştır. Saf-NYSEP numunesinin XRD sonuçlarıyla karşılaştırıldığında montmorillonit kristalinin kırınım tepe noktalarının, AFB₁ molekülleri ile etkileşiminden dolayı kaybolduğu ortaya çıkmıştır. Montmorillonit, kalıcı negatif yüklü bir yüzeye ve ara tabaka uzayında değiştirilebilir katyonlara sahiptir. AFB₁ iyon-dipol etkileşimleri yoluyla değiştirilebilir katyonlar tarafından yakalanabilir. Ek olarak, AFB₁ molekülünde, kısmen pozitif yüklü karbon atomları aracılığıyla negatif yüklü montmorillonit yüzeyindeki elektronları paylaşabilen iki karbonil grubu vardır. Bu nedenle NYSEP'de montmorillonit varlığının, AFB₁'in adsorpsiyonunda önemli bir rol oynadığı belirtilmiştir.

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 (Yıldız ve Yanlızoğlu, 2020). Adsorbanların adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için çeşitli aktivasyon yöntemleri kullanılır. Adsorbanın yüzey alanının artması daha çok madde tutacağı anlamına geldiğinden yapılan işlemler yüzey alanını arttırmaya yöneliktir. Aynı zamanda yapılan aktivasyon işlemleriyle adsorban maddenin içerisindeki safsızlıklardan da kurtulmak mümkündür (Künce, 2007). Sepiyolitin yüzey alanını ve gözenek yapısını iyileştirmede en sık kullanılan yöntemler ise öğütme, asit aktivasyonu ve ısı aktivasyonudur (Yıldız ve Yanlızoğlu, 2020). Termal aktivite veya asitle muamele, killerin özelliklerini, özellikle de adsorpsiyon özelliklerini etkileyen, yüzey alanı ve gözenekliliği değiştiren önemli yapısal değişikliklere neden olur (Galan ve Singer, 2011).

Organik ve termal modifikasyon çok az kimyasal eklenmesi veya hiç kullanılmaması nedeniyle en iyi seçenek olabilir. Bununla birlikte, termal modifikasyonda aşırı yüksek sıcaklıklar, killerin yanmasına ve etkisiz hale gelmesine neden olabilir. Bu nedenle, her bir kil mineral türü için uygun kalsinasyon sıcaklığının belirlenmesi için daha fazla çalışmaya ihtiyaç vardır (Otunola ve Ololade, 2020).

Asit aktivasyonu yönteminde, kil minerallerinin özgül yüzey alanını, gözenek hacmini ve adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için genellikle nitrik asit (HNO_3), hidroklorik asit (HCl), sülfürik asit (H_2SO_4) veya fosforik asit (H_3PO_4) çözeltileri kullanılır. Bu işlem, değiştirilebilir katyonların H^+ ile yer değiştirmesine, kalsit ve alçı gibi bazı safsızlıkların çözünmesine, tetrahedral tabakadaki bazı alüminyum iyonlarının ve oktahedral tabakadaki bazı demir, alüminyum ve magnezyum iyonlarının uzaklaşmasına neden olur. Sepiyolit ana mineral bileşeni ve mevcut diğer kil ve kil dışı minerallerin türü ve miktarı, adsorpsiyon özelliklerinde önemli bir rol oynar (Erdoğan, 2018).

Literatürde yapılan çalışmalarda sepiyolit morfolojisi ve kimyasal bileşimi yapılan XRD, SEM, XRF, BET, DTA/TG vb. analizler ile incelenmiştir. Çeşitli asitler kullanılarak yapılan modifikasyon işlemlerinin sepiyolit yapısına ve adsorpsiyon kapasitesine etkisi araştırılmıştır. Erdoğan B.A., 2018 yılında yaptığı çalışmada sepiyolit ve bentonit kil minerallerini sülfürik asit ile muamele ederek hidrojen adsorpsiyonunda kullanmıştır. Sepiyolit numuneri Eskişehir'in Sivrihisar bölgesinden sağlanmıştır. Yapılan XRD analiz sonucunda dolomit safsızlığına ait pikler tespit edilmiştir. Sepiyolit farklı konsantrasyonlarda (0,5, 1, 2, 4 M) sülfürik asit (H_2SO_4) ile aktifleştirilmiştir. 0,5 M H_2SO_4 konsantrasyonunda bile dolomit piklerinin kaybolduğu işlem sonrası yapılan XRD analiziyle belirlenmiştir. BET analizi sonuçları incelendiğinde ise 0,5 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş sepiyolit en yüksek özgül yüzey alanına ve gözenek hacmine sahip olduğu tespit edilmiş ve bu nedenle en iyi adsorpsiyon kapasitesi de 0,5 M H_2SO_4 ile muamele edilmiş sepiyolit ile gerçekleşmiştir. Araştırmacı yüksek konsantrasyonlardaki asit muamelesinin sepiyolit iskelet yapısının bozulmasına ve adsorpsiyon kapasitesinin düşmesine neden olduğu sonucuna varmıştır. Yıldız D. ve arkadaşları, 2020 yılında yaptıkları çalışmada adsorban malzeme olarak kullanılan β -sepiyolit öğütme ve kimyasal aktivasyon yöntemleri ile yüzey özelliklerinin geliştirilmesini amaçlamışlardır. Çalışmanın ilk aşamasında sepiyolit numuneleri kuru, yaş ve kriyojenik öğütme ortamlarında ve farklı öğütme sürelerinde (1, 5, 10, 15 dk) öğütülmüştür. 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. Çalışmanın ikinci aşamasında β -Sepiyolit kimyasal aktivasyonu, H_3PO_4 (fosforik asit) ve HCl (hidroklorik asit) olmak üzere iki farklı asit ve üç farklı asit konsantrasyonunda (0,5 M, 1 M ve 2 M) yapılmıştır. Isıl aktivasyon işleminde ise sepiyolit örnekleri üç farklı asit konsantrasyonunda, yapılan emdirme işleminden sonra 100°C ' de 30 dk aktive edilmiştir. BET yüzey alanları incelendiğinde her üç öğütme ortamında da öğütme süresinin artması ile yüzey alanının 10 dk'lık öğütmeye kadar arttığı daha sonra azaldığı görülmüştür. En yüksek yüzey alanı $268,20 \text{ m}^2/\text{g}$ ile kuru öğütme ortamında elde edilmiştir. Hidroklorik asit ve fosforik asit aktivasyonu sonrası örneklerin yüzey alanları incelendiğinde her üç asit konsantrasyonunda da sepiyolit aktivasyon öncesi yüzey özelliklerine göre iyileşme sağlandığı belirlenmiştir. Aktivasyon öncesi sepiyolit yüzey alanı $193,71 \text{ m}^2/\text{g}$ iken hidroklorik asit aktivasyonu sonrası ölçülen en yüksek yüzey alanı $459,81 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak 1 M HCl asit konsantrasyonunda, fosforik asit aktivasyonu sonrası ise en yüksek yüzey alanı $462,60 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak 1 M H_3PO_4 asit konsantrasyonunda elde edilmiştir. Fosforik asidin (H_3PO_4) daha yüksek yüzey alanı oluşturmasının nedeni, aktivasyon ortamında hidroklorik aside (HCl) göre daha fazla H^+ iyonu sağlaması olduğu belirtilmektedir. Asit aktivasyonu sırasında suyun ve bazı inorganiklerin yapıdan ayrılması gözenek duvarlarının zayıflamasına ve gözenek duvarlarının açılmasına neden olabilmektedir. Bu nedenle, asit aktivasyonu mezo ve makro gözenek hacimlerinin miktarını artırabilir. Asit aktivasyonu esnasında oktahedral tabakada bulunan Mg^{2+} uzaklaştırılır, 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. Isıl işlemler sırasında ise dış yüzeylerde adsorbe edilen su ve kanalların içindeki zeolitik su ısıtılarak uzaklaştırılır ve böylece sepiyolit adsorpsiyon kapasitesi artar. Gözenek yapısındaki değişiklikler, aktif yüzey alanında değişikliklere neden olur ve ayrıca taşınım

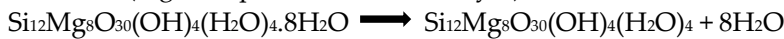
sınırlamalarını arttırabilir veya azaltabilir. Isıl aktivasyon yönteminde ise en yüksek yüzey alanı 382,82 m²/g olarak 0,5 M HCl ile ön işleme yapılan numunede elde edilmiştir. Sepiyolit yüzey özelliklerinin geliştirilmesinde asit aktivasyonunun daha verimli olduğu görülmüştür. Asit muamelesinden önce ve sonra sepiyolit XRD modelleri incelenmiştir. Piklerin pozisyonları hepsinde aynıdır ancak bazı piklerin şiddeti asit aktivasyonu yapılan numuneden farklıdır. Bu farklılık β sepiyolit yapısında bulunan yüksek orandaki dolomit mineralinin asit aktivasyonu sonrasında büyük oranda giderildiğini göstermektedir. Rietveld analiz sonuçlarına göre ham sepiyolit içindeki sepiyolit yüzdesi %81,76, dolomit yüzdesi ise %18,24 olarak tespit edilmiştir bu da sepiyolit mineralinin çok saf olmadığını göstermiştir. 1 M H₃PO₄ ile kimyasal aktivasyon sonrasında ise sepiyolit yüzdesi %98,82 ve dolomit yüzdesi %1,18 bulunmuştur. Asit aktivasyonu ile mineral içerisindeki safsızlıklar büyük oranda azalmıştır. 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 sonuçlar, sepiyolit yüzey özelliklerinin geliştirilmesinde asit aktivasyonunun yeterli olduğunu göstermektedir. Gaber S. ve arkadaşları, 2018 yılında yaptıkları çalışmada sepiyolit ile demir iyonlarının endüstriyel metildietanolamin (MDEA) çözücüsünden uzaklaştırılmasını amaçlamışlardır. Spesifik yüzey alanı nitrik asit (HNO₃) ile muameleden sonra 418,91 m²/g'dan 479,23 m²/g'a yükselmiştir. Ham sepiyolit keskin XRD zirveleri, yüksek derecede kristalliği gösterirken, nitrik asit muamelesi, sepiyoliti amorf bir yapıya dönüştürmüştür. Nitrik asit ile muamele edilmiş numunenin SEM görüntüleri, liflerin daha sık hale geldiğini ve parçacıkların ham sepiyolite kıyasla daha küçük hale geldiğini göstermiştir. Sepiyolit nitrik asit ile muamele edilmesi, MDEA'dan demir iyonlarının adsorpsiyonunu önemli ölçüde arttırmıştır. Varela F. ve arkadaşları, 2021 yılında yaptıkları çalışmada asit ile muamele edilmiş ve ısı işlem görmüş sepiyolite, birkaç alkilamonyum katyonu (oktilamonyum, heksadesilamonyum, tetradesiltrimetilamonyum ve heksadesiltrimetilamonyum) ilave ederek katyonik değişim yoluyla organofilik (hidrofilik yüzeylerin hidrofobik olmasını sağlama) özellik kazandırmayı amaçlamışlardır. Sulu çözeltilerden BTEX'in (benzen, toluen, etilbenzen ve ksilen) adsorpsiyonu üzerine çalışılmıştır. Sepiyolit ilk aşamada saflaştırma işlemine tabi tutulmuştur, ikinci aşamada saflaştırılan sepiyolite hem asit aktivasyonu hem de ısı işlem uygulanmıştır. Üçüncü aşamada, organofilizite prosedürü, 1 M HCl ile muamele edilmiş, 100 °C'de ısıtılmış ve Na⁺ doymuş (SEP) sepiyolit üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bu prosedür, en yüksek spesifik yüzey alanı ve katyon değişim kapasitesi verileri elde edilmesi nedeniyle seçilmiştir. Organik katyonun konsantrasyonu, sepiyolit katyon değişim kapasitesinin %200'üne eşittir. Son olarak, elde edilen malzemeler, kullanılan organik katyona göre etiketlenmiştir. Bunlar; oktilamonyum (OA-SEP), heksadesilamonyum (HDA-SEP), tetradesiltrimetilamonyum (TDTMA-SEP) ve heksadesiltrimetilamonyum (HDTMA-SEP) olarak kodlanmıştır. XRD analiz sonuçlarına göre, saflaştırılmış sepiyolit karakteristik kırınım yansımaları, ikincil fazların çoğunun ortadan kaldırılmasına bağlı olarak daha iyi bir tanım ve yoğunluk göstermiştir. Ham-sepiyolit numunesi, safsızlıkların varlığından dolayı çeşitli boyut ve şekillerde agregalar göstermiştir. Saflaştırma işleminden sonra, saf sepiyolit malzemesi, tipik sepiyolit olan 100 nm genişliğinde büyük lifler ve iyi tanımlanmış kenarlarla asiküler morfoloji göstermiştir. Saf sepiyolit ve ham sepiyolit TG ve DTG eğrileri sonucunda saflaştırılmış materyal, ham numuneninkinden (%28,3) daha düşük, %19,7'lik bir toplam ağırlık kaybı göstermiştir. Bu fark, saflaştırma işlemi sırasında organik madde ve karbonatların ortadan kaldırılmasıyla ilişkilendirilebilir. 100 °C'deki ısı işlem, açık ve zeolitik kanalların dehidrasyonunu sağlayarak daha iyi adsorbat erişimine izin verir. 12 saat boyunca 1.0 M HCl ile işleme tabi tutulan malzeme ve 100 °C'de (SEP) ısı, saflaştırılmış malzemeye göre kristallik kaybı göstermemiştir. Aksine, uzun süreler boyunca daha yüksek asit konsantrasyonları, dört yüzü tabakadan alüminyum sızması nedeniyle malzeme yapısını etkilemiş, yük dengeleme ihtiyacını ortadan kaldırmış ve karbon değişim kapasitesini azaltmıştır. Öte yandan, daha yüksek sıcaklıklar (200 °C ve 300 °C), magnezyumla koordineli su moleküllerinin kademeli olarak kaybına neden olur, böylece yapı çöker ve gözeneklerin erişilebilirliği engellenir. Organo-

sepiyolitler, malzemeye organik katyonun dahil edilmesiyle bağlantılı olarak, SEP'den daha büyük bir toplam ağırlık kaybı göstermektedir. Organo-sepiyolit materyaller, sepiyolit yüzeyinde absorbe edilen su moleküllerinin buharlaşmasına karşılık gelen 20– 200 ° C sıcaklık aralığında daha düşük bir DTG pik yoğunluğu sergilemiştir. Bu düşük yoğunluk, su içeriğindeki azalmaya bağlanabilir. Organo-sepiyolit materyalleri, dahil edilen organik katyonların termal ayrışmasına karşılık gelen 200–500 ° C sıcaklık aralığında geniş bir DTG zirvesi göstermiştir. BTEX'in elde edilen malzemeler üzerindeki maksimum adsorpsiyon kapasitesi, şimdiye kadar bildirilenlerden daha yüksek olan 81,19-1448,42 mg/g aralığında değerler göstermiştir. Bu çalışmada, asit aktif sepiyolit için 81,19 mg/g, OA-sepiyolit için 489,49 mg/g, HDA-sepiyolit için 925,28 mg/g, HDTMA-sepiyolit için 1165,88 mg/g ve TDTMA-sepiyolit için 1448,42 mg/g adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bildirilmiştir. Organo-sepiyolit malzemeler, sulu çözeltilerden BTEX bileşiklerinin adsorpsiyonunda yüksek bir potansiyel sergilemiştir. Liu L. ve arkadaşları, 2018 yılında yaptıkları çalışmada DETA (Dietilentriamin)'nin asitle modifiye edilmiş sepiyolit içine emdirilmesiyle CO₂ adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. Karakterizasyon yöntemleri, DETA'nın asitle modifiye edilmiş sepiyolite etkili bir şekilde emprenye edildiğini ortaya çıkarmıştır. Sepiyolit için önce saflaştırma işlemi uygulanmış ardından gözenek yapısını iyileştirmek ve yüzey alanını arttırmak için %20'lik HCl çözeltisi ile 18 saat karıştırılmıştır ve süzülükten sonra 108 °C'de kurutulmuştur. Elde edilen sepiyolite SH-18 adı verilmiştir. CO₂ adsorpsiyonu deneysel sonuçları, aynı anda asit aktivasyonunun ve amin yüklemesinin CO₂ adsorpsiyon kapasitelerini iyileştirdiğini göstermiştir. Amin yüklü asitle modifiye edilmiş sepiyolit için, emprenye edilmiş aminin düşük dozajı, aminler tarafından gözenek tıkanması nedeniyle CO₂'nin taşınması ve reaksiyonunda adsorpsiyon kapasitelerini düşürmüştür. En yüksek CO₂ adsorpsiyon performansı, 0,8 g-DETA yüklemeli asitle modifiye edilmiş sepiyolit ile 1.65 mmol/g değerine ulaşmıştır.

Sepiyolit'in Termal Davranışı (Thermal behavior of sepiolite)

Sepiyolit dört farklı tipte su molekülü içerir: (1) higroskopik, (2) zeolitik, (3) bağlı/kristal ve (4) hidroksil su (Doğan ve diğ., 2008). Sıcaklık arttıkça bu su molekülleri farklı termal davranış sergiler bu da sepiyolit'in yapısal ve morfolojik değişime uğramasına neden olur. Diferansiyel Termik Analiz (DTA) ve Termo Gravimetrik Analiz (TGA) yöntemleri ile simultane olarak belirlenebilen bu değişimlerin, farklı sıcaklık bölgeleri dikkate alınarak söz konusu bölgelerdeki faz değişimlerine ait kimyasal formüller aşağıda verilmiştir (Tartaglione ve diğ., 2008).

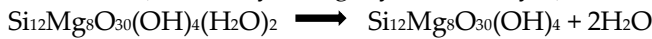
20-200 °C (higroskopik ve zeolitik su kaybı)



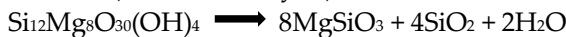
200-400 °C (kristal suyun yarısının kaybı)



400-700 °C (kristal suyun diğer yarısının kaybı)



700 °C > (dehidroksilasyon)



Termal analitik yöntemler, sıcaklık arttıkça bazı numune özelliklerindeki farklılıkları veya ilave ısının bir fonksiyonu olarak numune ile standart malzeme arasındaki sıcaklık farklarını izler. Bu yöntemler genellikle malzemeleri karakterize etmek için katılara uygulanır. Termo-gravimetrik analiz (TG), numunenin kütledeki değişimi sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydeden bir tekniktir. Bu yöntem, numunenin saflığını, numunenin su, karbonat ve organik içeriğini belirlemek ve ayrışma reaksiyonlarını incelemek için kullanışlı bir yöntemdir. Diferansiyel termal analiz, sisteme ısı uygulandığında numune ile referans malzeme arasındaki sıcaklık farkının ölçülmesidir. Bu yöntem, endotermik ve ekzotermik işlemlere duyarlıdır: faz geçişleri, dehidrasyon ve ayrışma, redoks veya katı hal reaksiyonlarını içeren bir yöntemdir (Khusairy ve diğ., 2021).

Kil mineralleri farklı şekillerde ısıtılabilir: (i) herhangi bir katkı maddesi veya ön işlem yapılmadan; (ii) ısıtmadan önce çeşitli reaktiflerle karıştırılarak; (iii) asit aktivasyonu gibi ön işlemden sonra; veya (iv)

ön ısıtma ve ön işlemden sonra, örneğin asit aktivasyonu yapıp daha sonra yeniden ısıtma işlemi gibi olabilmektedir.

Çok çeşitli başlangıç malzemeleri ve ısıtma rejiminde yer alan birçok değişken göz önüne alındığında, kil minerallerinin termal modifikasyonu için bir dizi seçenek mevcuttur. Doğal killerin yapılarında bulunan safsızlıklar da rol oynayabilir. İstenen özellikleri geliştirmek veya istenmeyen özelliklerin gelişmesini önlemek için gereken ön aktivasyon sıcaklıkları farklı kil minerallerine göre değişir. Bazı mineraller tercihen susuz formda, bazıları ise dehidroksile formda kullanılır. Isıtıldığında, tüm kil mineralleri çeşitli derecelerde dehidrate oldukları bir sıcaklık aralığından geçer. Adsorbe, gözenek ve ara katman suyunu kaybederler. Bu sıcaklık aralığının üst bölgesinde dehidrasyon ve dehidroksilasyon üst üste gelebilir. Dehidrasyon, kontrol edilebilecek ve faydalanılabilecek değişikliklere neden olur. Adsorbe edilen su kaybı, kil mineralinin makro ve mikro gözenekliliğini ve plastisitesini değiştirir. Makro ve mezoporlar partikül-partikül etkileşimlerinden kaynaklanırken, mikro gözenekler hidratlı ve sütunlu kil minerallerinin ara katman boşluklarında, sepiyolit veya paligorskit kanallarında ve ayrıca birbirine bağlı lifler veya kil mineral tabakaları arasında meydana gelir. Kil mineral agregalarının gözenekliliği, su içeriği ile yakından ilişkilidir. Isıtıldığında, su boşaltılır ve gözeneklilik değişir. Asit aktivasyonu da gözenekliliği artırır. Bu nedenle, bu özellik asit muamelesi ve ısıl işlem kombinasyonu ile değiştirilebilir (Heller-Kallai, 2013).

Literatürde sepiyolit kil mineralinin adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için ısıl işlem yöntemini kullanan birçok çalışma vardır. Bu çalışmalardan bazılarının DTA/TG analiz koşulları ve sonuçları Çizelge 3'te özetlenmiştir. Sunulan çalışmalarda DTA/TG işlem koşullarında, sıcaklık aralığı oda sıcaklığından 1000 °C sıcaklıklara kadar seçilmiştir (Meşecikli, 2014; Sarıkaya ve diğ., 2020; Yenişol, 2020). Isıtma hızı genelde 10 °C/dk olarak seçilmiştir. Kok M.V., 2013 yılında yaptığı çalışmasında farklı ısıtma sıcaklıkları (5,10,15 °C/dk) ile karşılaştırmalı olarak çalışmıştır. Isıtma ortamı olarak genelde N₂ (Azot) atmosferi tercih edilmiştir ancak hava akımı ortamında da yapılan çalışmalar vardır (Junior ve diğ., 2020; Sarıkaya ve diğ., 2020; Yenişol, 2020). DTA/TG analiz sonuçlarına göre ilk gözlemlenen su kaybı higroskopik ve zeolitik su kaybıdır. Meşe E. ve arkadaşlarının, 2018 yılında yaptıkları çalışmaya göre 30-200 °C sıcaklık aralığında higroskopik su kaybı gerçekleşmiştir. 200-400 °C arasında ise zeolitik su çıkışı gözlemlenmiştir. Meşecikli H.'nin 2014 yılında yaptığı çalışmasında ise 31-99 °C sıcaklık aralığında zeolitik ve higroskopik su kayıpları gerçekleşmiştir. Junior H.B. ve ark., 2020 yılında yaptıkları çalışmada ise 69 °C'deki endotermik pikte higroskopik su kaybı, 221 °C'deki endotermik pikte ise zeolitik su kaybı gözlemlenmiştir. Kok M.V., 2013 yılında yaptığı çalışmada 60-130 °C aralığında higroskopik ve zeolitik su kaybı gözlemlenmiştir. Yapılan diğer bir çalışmada 25-100 °C arasında fiziksel su gözlemlenirken 170-320 °C arasında tabakalar arası su kaybı gözlemlenmiştir (Wu ve diğ., 2020). Diğer bir çalışmada ise 88 °C'de zeolitik su kaybı gerçekleştiği bildirilmiştir (Yenişol, 2020). Çizelge 3'te verilen son çalışmada ise 25-250 °C aralığında zeolitik su kaybı olmuştur (Sarıkaya ve diğ., 2020). DTA/TG analiz sonuçlarına göre gözlemlenen ikinci ve üçüncü adımdaki su kayıpları genelde kristal su kaybından kaynaklanmaktadır. Meşecikli H.'nin 2014 yılında yaptığı çalışmaya göre 208-498 °C arasında zayıf bağlı kristal su kaybı, 498-751 °C arasında ise kristal suyun diğer yarısı yapıdan uzaklaşmıştır. Kok M.V.'nin 2013 yılındaki çalışmasına göre ise 200-270 °C aralığında kristal suyun yarısı, 380-600 °C aralığında ise kristal suyun diğer yarısının kaybı gerçekleşmiştir. Yenişol M.'nin 2020 yılında yapmış olduğu çalışmaya göre ise 294 °C'deki pik kristal su kaybının yarısına, 430 °C'deki pik ise diğer yarısına denk gelmektedir. Bu iki adımda kristal suyun uzaklaştırılması, sepiyolit yapısının katlanmasına ve sepiyolit anhidrit oluşumuna neden olmuştur. Sarıkaya Y. ve ark., 2020 yılında yapmış olduğu çalışmanın DTA/TG analiz sonucunun grafiğine göre ise kristal suyun ilk yarısının kaybı 250-420 °C aralığına, diğer yarısının kaybı ise 420-620 °C aralığına denk gelmektedir. DTA/TG analiz sonuçlarına göre gözlemlenen son adım ise yüksek sıcaklıkla birlikte gerçekleşen hidroksil grupların dehidroksilasyonudur. Çizelge 3'teki çalışmalarda dehidroksilasyonun gerçekleştiği sıcaklık aralıkları; Meşe E. ve ark., 2018 yılında yaptıkları çalışmada 400-800 °C'de, Meşecikli H.'nin 2014 yılında yaptığı çalışmada 751 °C'de, Junior H.B. ve ark., 2020 yılında yaptıkları çalışmada 825 °C'de, Kok M.V.'nin 2013 yılında yaptığı çalışmada 800-833 °C'de, Wu J. ve ark., 2020 yılında yaptığı çalışmada 730-900 °C'de, Yenişol M.'nin 2020 yılında yaptığı çalışmada 842 °C'de ve

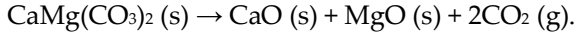
Sarıkaya Y. ve ark., 2020 yılında yaptığı çalışmada 620-740 °C'dedir. Bu su kayıpları ile birlikte belli oranda kütle kayıpları da meydana gelmiştir. Meşe E. ve ark., 2018 yılında yapmış olduğu çalışmada DTA/TG analiz sonucu, numunelerin yüksek bir termal bozunma stabilitesine sahip olduğunu göstermiştir; ham sepiyolit için %24,56 ağırlık kaybı olduğu belirlenmiştir. Meşecikli H.'nin 2014 yılında yaptığı çalışmasına göre ise toplam kütle kaybı %25,53 olarak belirlenmiştir. Junior H.B. ve ark., 2020 yılında yaptığı çalışmaya göre ise toplam kütle kaybı %27'dir. Kok M.V., 2013 yılında yaptığı çalışmada iki farklı sepiyolit örneği kullanmıştır. Birinci sepiyolit örneği için toplam kütle kaybı %8,4, ikinci sepiyolit örneği için %12,1 olarak belirlenmiştir. Yenyol M. (Yenyol, 2020)'nin çalışmasında toplam kütle kaybı %21,8, Sarıkaya Y. ve arkadaşlarının (Sarıkaya ve diğ., 2020) çalışmasında ise toplam kütle kaybı %20,12 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3. Çeşitli çalışmalara ait DTA/TG analiz sonuçları

Table 3. DTA/TG analysis results of various studies

Sıcaklık Aralığı (°C)	Isıtma hızı (°C/dk) / Isıtma Ortamı	Sıcaklık aralıkları (°C) ve bu aralıktaki su kaybı veya gerçekleşen durum	Kütle Kaybı (% Δm)	Referans
25-900	20 / Hava akımı	69 °C - Higroskopik su 221 °C - Zeolitik su 334 °C - Zeolitik su+TEMSPU parçalarının ayrışması 656 °C - Kristal su + Organik madde bozunumu 825 °C - Dehidroksilasyon	27	(Junior ve diğ., 2020)
25-1050	10 / N ₂	31-99 °C - Zeolitik+Higroskopik su 208-498 °C - Zayıf bağlı kristal su 498-751 °C - Kristal su 751 °C+ - Dehidroksilasyon	25.53	(Meşecikli, 2014)
30-800	10 / N ₂	30-200 °C - Higroskopik su 200-400 °C - Zeolitik su 400-800 °C - Hidroksil grupların dehidroksilasyonu	24.56	(Meşe ve diğ., 2018)
20-900	5,10,15 / N ₂	60-130 °C - Higroskopik+ Zeolitik su 200-270 °C - Kristal suyun yarısı 380-600 °C - Kristal suyun diğer yarısı 600-850 °C - Dehidroksilasyon	8.4	(Kok, 2013)
25-900	10 / N ₂	25-100 °C - Fiziksel su/Higroskopik su 170-320 °C - Tabakalar arası su 730-900 °C - Hidroksil grupların kaybı	-	(Wu ve diğ., 2020)
25-1000	10/Hava akımı	88 °C - Zeolitik su 294 °C - Kristal suyun yarısı 430 °C - Kristal suyun diğer yarısı 758 °C - Hidroksil grupların kaybı 842 °C - Dehidroksilasyon	21.8	(Yenyol, 2020)
25-1000	10/Hava akımı	25-250 °C - Zeolitik su 250-420 °C - Kristal suyun yarısı 420-620 °C - Kristal suyun diğer yarısı 620-740 °C - Dehidroksilasyon 740-820 °C - Dolomitin kalsinasyonu 850 °C - Sepiyolit termal bozunumu	20.12	(Sarıkaya ve diğ., 2020)

Çizelge 3'te verilen çalışmalarda XRD sonuçlarına göre ana safsızlığın dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) olduğu tespit edilmiştir (Meşe ve diğ., 2018; Meşecikli, 2014; Kok, 2013; Wu ve diğ., 2020; Sarıkaya ve diğ., 2020). Sepiyolit yapısında görülen yüksek oranda CaO ve MgO miktarı dolomitten kaynaklanmaktadır (Meşe ve diğ., 2018). Meşecikli H.'nin 2014 yılında yaptığı çalışmanın XRF sonuçlarına göre, sepiyolit kimyasal bileşiminde yüksek oranda CaO (%18,25) ve MgO (%17,95)'e rastlanmıştır. Çin sepiyoliti ile yapılan bir çalışmada dolomit dışında kalsit, kuvars ve talk'a ait safsızlıklar da görülmüştür (Miura ve diğ., 2012). Yapılan bir çalışmada DTA/TG analiz sonuçlarına göre 700 °C'nin altında dolomit safsızlığının ayrışmadığı görülmüştür. 900 °C sıcaklıkta ise dolomit, CO_2 açığa çıkışıyla CaO'ye ayrılmıştır (Meşe ve diğ., 2018). Sarıkaya Y. ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise dolomit yaklaşık 770 °C'de ayrılmaktadır ve gerçekleşen reaksiyon aşağıda gösterildiği gibidir (Sarıkaya ve diğ., 2020).



Meşecikli H.'nin 2014 yılında yaptığı çalışmada organosepiyolitlerin XRD analiz sonucuna göre, kil mineralinin ara tabakalarına giren yüzey aktif madde (YAM) nedeniyle bazal boşluk genişliği artmaktadır. Bunun nedeni, organosepiyolit oluşumu sırasında sepiyolit mineralinin tabakaları arasındaki küçük değişebilir inorganik katyonlar ile yüzey aktif maddenin katyonunun yer değiştirmesi sonucu tabakaların birbirinden ayrılması ile açıklanabilir. YAM çözeltileri, hidrofilik-lipofilik gibi zıt özelliklere sahip olduğundan basit bir çözelti gibi davranmaz, konsantrasyona bağlı olarak değişen özellikler içerir. Yer değiştirebilen katyonların miktarı, kilin katyon değiştirme kapasitesini (KDK) tanımlar; bu katyonların ve Si-O gruplarının varlığı, killerin kuvvetli hidrofob özelliğe sahip olmalarını sağlar. Kıpçak İ. ve arkadaşı, 2017 yılındaki çalışmalarında metil turuncu (methyl orange) azo boyasının katalitik yaş peroksit oksidasyonu (CWPO) için farklı Fe/(Al+Fe) molar oranlarına sahip Al/Fe sütünlü sepiyolit katalizörleri sentezlenmiştir. Sepiyolit numunesinin ve SepAlFe8 katalizörünün XRF analizi ile belirlenen bileşimleri incelendiğinde, katalizörün hazırlanması sırasında sepiyolit numunesindeki Ca bileşeninin tamamen uzaklaştırıldığı ve Mg bileşeninin miktarının da azaldığı görülmektedir. Ayrıca sepiyolit örneğinin XRD'sindeki manyezit ve dolomit pikleri SepAlFe8'in XRD'sinde görülmemiştir. Bu sonuçlardan, katalizörün hazırlanması sırasında sepiyolit numunesinden manyezit ve dolomit bileşenlerinin uzaklaştırıldığı sonucuna varılabilir.

Sepiyolit yüzey özelliklerini geliştiren uygun termal aktivasyon sıcaklığını bulmak çok önemlidir (Meşe ve diğ., 2018). Meşe E. ve arkadaşlarının, 2018 yılında yaptığı çalışmada sepiyolit 350 °C'nin üzerine ısıtıldığında, koordine su kaybedilmiş ve kanalların çökmesi nedeniyle sepiyolit yüzey alanı azalmıştır. Yüksek sıcaklıklarda yüzey alanının azalması kristallikte ve hidroksit yapısında değişikliğe neden olmuş ve sepiyolit iç kısmı tahrip olmuştur. Termal aktivasyon sonucu 400 °C'nin üzerinde tetrahedral ve oktahedral tabakaların hasar görmesi sonucu Si-O-Si köprüleri kademeli olarak kaybolmuştur. 600 °C'de, sepiyolit lifli yapısı tahrip olmuş ve SEM görüntüleri sonucunda tünel yapının kısaldığı bildirilmiştir. Sıcaklıktaki artış aynı zamanda yapısal deformasyona ve boyut olarak mezo gözeneklerden mikro gözeneklere geçişe yol açan yapısal büzülmeye neden olmaktadır.

Yapılan çalışmalarda yüzey alanlarındaki ve gözenek boyutlarındaki değişim incelendiğinde, genelde termal aktivasyonun ve baz ile muamelenin yüzey alanını azalttığı, asit aktivasyonunun ise arttırdığı gözlemlenmiştir. Meşecikli H.'nin, 2014 yılında yaptığı çalışmasında sepiyolit ile bir yüzey aktif madde olan hegzadesiltrimetil amonyum bromürü (HDTMA-Br) modifiye ederek organosepiyolitler hazırlamış ve böylelikle adsorpsiyon kapasitesini arttırmayı amaçlamıştır. Üretilen organosepiyolitlerdeki yüzey alanının belirlenmesinde kullanılan BET yöntemi yüzey aktif maddelerin sepiyolit tabakaları arasına yerleşmesinin bir ispatı niteliğindedir. Yapılan analizde organosepiyolitlerin yüzey alanlarının orijinal sepiyolit yüzey alanından küçük olduğu görülmüştür. HDTMA katyonlarının ara katmanlara eklenmesiyle, organosepiyolitlerin partiküller arası porları bu katyonlarla kaplanır ve katmanlar arası boşlukları bloke eder, bu durum ise N_2 moleküllerinin geçişini engellemektedir. Partikül boyutu incelendiğinde, organosepiyolitlerin saf sepiyolite göre daha iri taneciklere sahip olduğu görülmektedir. İnorganik katyonun yerini alan ve daha güçlü tutunan organik katyon daha fazla sayıda birim tabakanın bir arada tutulmasını sağladığından tanecik boyutu artmıştır. Sepiyolit yüzeyi bu sayede organofilik (hidrofobik) hale gelmiştir. Junior H.B. ve arkadaşlarının, 2020 yılında yapmış olduğu çalışmada ise

sepiyolit kil mineralini, [(3-kloropropil) trietoksisilan] (CIPTES) veya [3-tri (etoksi / metoksi) silil propilüre] (TEMSPU) alkoksitleri ile muamele ederek organik kirleticiler (kafein ve glifosat) için adsorban olarak kullanmışlardır. CIPTES ve TEMSPU alkoksitlerinin, sepiyolit yapısını kil mineralinin şişmeyen bir yapıya sahip olması nedeniyle önemli ölçüde değiştirmedeği belirtilmiştir. BET spesifik yüzey alanı ölçümlerine göre, saf sepiyolit her iki alkoksitle muamelesi sonucu yüzey alanı $245 \text{ m}^2/\text{g}'$ dan $100 \text{ m}^2/\text{g}'$ a düşmüştür. Gözenek hacmi (sırasıyla $0,631 \text{ cm}^3/\text{g}$, $0,362 \text{ cm}^3/\text{g}$, $0,359 \text{ cm}^3/\text{g}$) ve gözenek çapında da (sırasıyla 103 nm , $14,6 \text{ nm}$, $14,4 \text{ nm}$) düşüş olmuştur. Saflaştırılmış sepiyolit SEM görüntüleri, küçük aglomeratların oluşumu gözlemlenmesine rağmen işlevselleştirmeden sonra bile korunan lifli bir morfoloji ortaya çıkarmıştır. Bu lifler yassı veya düz şekillere sahiptir ve rastgele kümelenmiştir. CIPTES ve TEMSPU ile muameleden sonra daha büyük agregalar gözlemlenmiştir. Bunun nedeni muhtemelen lifleri hidrojen bağı (üreden amin ve magnezyum hidroksil gruplarından) yoluyla gruplandırabilen organik gruplar veya sepiyolit yüzeyi üzerinde bulunan propil zincirlerinden gelen hidrofobik etkileşimler olabilir. Organosilanlar, kloropropil ve propilüre grupları üzerinde bulunan fonksiyonel gruplar, elektrostatik ve hidrojen bağları yoluyla kirleticilerle bağlanma yetenekleri nedeniyle seçilmiştir. Silan fonksiyonel grupları, sepiyolit aktif pozisyonlarını bloke etmiştir ve adsorpsiyon, zeolitik kanallar içinde ve fonksiyonelleştirilmiş katıların yüzeyinde meydana gelmiştir. Kafein ve glifosat, adsorbe edilen kirleticilerin hareketliliğini azaltabilen aşılınmış alkoksitten gelen üre gruplarıyla etkili bir şekilde etkileşime girmiştir. Kafein ve glifosat çok farklı kimyasal yapıya sahiptir, glifosat çeşitli polar ($-\text{OH}$) grupları (örneğin; $-\text{COOH}$ grubu) içermektedir. Bu nedenle silan işlevli sepiyolit ile etkileşimleri karşılaştırmalı olarak çalışılmıştır. Her iki madde için de saf sepiyolit daha iyi adsorplama kapasitesi göstermiştir. Adsorpsiyon sonuçları, fonksiyonel grupların adsorbanların aktif bölgelerini bloke ettiğini kanıtlamıştır ve glifosat ve kafeinin zeolitik kanallar içinde ve kil minerallerinin yüzeyinde adsorbe edildiğini göstermiştir. Wu J. ve arkadaşları, 2020 yılında yaptıkları çalışmada, Oxytetracycline (OTC)'i sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için setil trimetilamonyum bromür (CTAB) ve sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS) ile yeni bir organik sepiyolit (C-S-SEP) türü hazırlamışlardır. Organik modifikasyon yalnızca sepiyolit saflığını arttırmıştır ve C-S-SEP'in kafes yapısı korunmuştur. CTAB ve SDBS modifiye maddeleri, ara katman boşluğuna girmek yerine esas olarak yüzeyde tutunmuştur. SEM analiz sonuçlarına göre, SEP zayıf dağılıbilirlik göstermiştir ve çubuk benzeri kristaller arasındaki Van der Waals ve hidrojen bağı etkileşimleri nedeniyle gruplar halinde toplanmıştır. Modifikasyondan sonra, C-S-SEP lifleri gözenekli ve düzenli hale gelmiştir. Liflerin yüzeyinde iç içe geçmiş parçacıklar kaybolmuştur ve yüzey daha düzgün, pürüzsüz bir hale gelmiştir. Yüzey aktif maddelerin SEP yüzeyinde organik bir hidrofobik tabaka oluşturabileceği, bunun da SEP çubuklarının dağılımını iyileştirdiği ve dağılmış çubuk liflerinin yeniden toplanmasını etkili bir şekilde sınırladığı belirtilmiştir. C-S-SEP yüzeyindeki fonksiyonel gruplar daha aktif adsorpsiyon bölgeleri oluşturmuştur. CTAB ve SDBS'nin kombine modifikasyonunun OTC adsorpsiyonu üzerinde sinerjistik bir etkiye sahip olduğu söylenebilir. OTC için adsorpsiyon mekanizması esas olarak Van der Waals kuvveti, dipol bağ kuvveti ve hidrojen bağının ortak etkisinin sonucu olan fiziksel adsorpsiyondur. Yapılan bir diğer çalışmada (Miura ve diğ., 2012), Çin sepiyoliti asit (CH_3COOH ve HCl), baz (NaOH) ve ısı işleme tabi tutulmuştur. Asetik asit işleminden önce ve sonra çekilen SEM görüntüleri her iki numuneninde lifli morfolojiye sahip olduğunu göstermektedir. Sepiyolit asetik asit aktivasyonu sonrası, yüzey alanında $95,9 \text{ m}^2/\text{g}'$ dan $104 \text{ m}^2/\text{g}'$ a hafif bir artış gözlemlenmiştir. Bu artışın asit muamelesinden sonra sepiyolit yapısındaki kalsitin giderilmesi ile alakalı olduğu düşünülmüştür. Literatürlere göre, $80 \text{ }^\circ\text{C}$ veya altında hidroklorik, sülfürik veya nitrik asit muamelesi sepiyolitten Mg^{2+} 'yi süzerek mikro gözenekler oluşturur ve sepiyolit yüzey alanını artırır. Asit işlemi yoğun olarak Mg^{2+} içine ve sepiyolit yüzey alanında artışa neden olurken, baz işlemi orta düzeyde Si^{4+} içine neden olmuş ve yüzey alanını azaltmıştır. Termal modifikasyonda ise artan işlem sıcaklığı ile yüzey alanının azaldığı bildirilmiştir. SEM analizleri sonucu oda sıcaklığı ile $180 \text{ }^\circ\text{C}$ arasındaki aralıkta önemli bir fark gözlemlenmemiştir. $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ve üzerindeki işlemler için 168 saat sonra sepiyolit görüntüleri $10 \text{ mm}'$ den uzun liflerin sayısında azalma olduğunu göstermiştir. Morfolojik değişiklikler, sepiyolit kristalografik yapısal değişiminden ve/veya Si^{4+} iyonlarının liçlenmesinden sonra sepiyolitte Mg bakımından zengin bileşiklerin oluşumundan kaynaklanabilmektedir. Azalan yüzey alanı, muhtemelen

sepiyolit kristal yapıdaki değişikliklerle, düşük yüzey alanlı Mg açısından zengin bileşiklerin oluşumuyla ilişkili olabilir veya sepiyolit içindeki nano boyutlu kanalların kısmen tahrip olması ile açıklanabilir. İşlemlerden sonra tüm numuneler için lifli morfoloji gözlemlenmiştir, ancak yüksek sıcaklıkta veya uzun süreli işlem numunelerinde daha az miktarda lif bulunmuştur. Sarıkaya Y. ve arkadaşlarının, 2020 yılında yapmış olduğu çalışmada 7000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri, sepiyolit lifli ve gözenekli morfolojiye sahip olduğunu göstermiştir. Sepiyolit yapısında bulunan magnezyum katyonları ve kristal suyun molekülleri arasındaki fiziksel bağlar, iyon-dipol çekici kuvvetlerinden kaynaklanır. Yapısal hidroksiller ve magnezyum atomları arasında koordineli kovalent bağ vardır. Marrakchi F. ve arkadaşları, 2016 yılında, sepiyolit ve kitosan epiklorohidrin ile çapraz bağlayarak kitosan/sepiyolit kompoziti hazırlamışlardır. SEM görüntüleri sonucu, sepiyolit gözenekli doku sergilediği ancak gözeneklerin eşit olmayan bir dağılıma sahip olduğu, boyut olarak küçük olduğu görülmüştür. Kitosanın SEM görüntüleri ise kaya benzeri gözeneksiz bir yapı sergilerken, CS50SP50 kompozitinin SEM görüntüleri bal peteği benzeri büyük gözeneklerin gelişimini göstermektedir. Seung-Hee Hong ve arkadaşları, 2020 yılında sepiyolit ile fosfat giderimi için çalışmışlar ve fosfat adsorbe edilmiş sepiyolit pirinç yetiştiriciliğinde kullanımını araştırmışlardır. Fosfat adsorpsiyon kapasitesini artırmak için sepiyolite çeşitli sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. SEM analizleri sonucu işlem görmemiş sepiyolit yüzeyinde sütun benzeri parçalı yapılar gözlemlenmiştir; ancak 750-SPL ve sonraki kalsinasyon sıcaklıklarında gözlemlenmemiştir.

Yapılan çalışmalarda FTIR analiz sonuçları, XRD ve DTA/TG analizlerini doğrulayacak şekilde sonuç vermiştir. Kok M. V. 2013 yılındaki çalışmasında, ham ve işlenmiş sepiyolit numunelerinin FTIR spektrumlarında, Mg koordineli su gerilmesi, zeolitik su gerilmesi, Si-O-Si ve Si-O-Mg köprülerinden kaynaklanan titreşimler gözlemlenmiştir. Meşecikli H.'nin 2014 yılındaki çalışmasına göre ise 3564.03 cm⁻¹ dalga boyundaki pik, kanallardaki zeolitik suyu temsil etmektedir. Doğal sepiyolit ve yüzey aktif madde ile modifiye olan sepiyolit iç bloklarında bulunan oktahedral Mg iyonlarına bağlı olan hidroksil gruplarının germe titreşimlerine karşılık gelir. 1451.98 cm⁻¹ dalga boyundaki band ise hidroksil eğme titreşiminden dolayı gelişen bağ suyunun varlığını yansıtır. 1015.20 cm⁻¹ dalga boyundaki pik, Si-O koordinasyon bandları tetrahedral tabakanın Si-O-Si gruplarındaki Si-O gerilimini yansıtır. 879.73 cm⁻¹ ve 729.21 cm⁻¹ dalga boyundaki pikler ise sepiyolitten gelen Si-O titreşimini temsil eder. Hong ve arkadaşlarının, 2020 yılındaki çalışmada, FTIR analiz sonuçlarına göre kalsine edilmemiş sepiyolit 3676 cm⁻¹ ve 3422 cm⁻¹ spektrumundaki pikler, hidroksil gruplarının karakteristik özelliğinden kaynaklanmaktadır. 950 °C kalsinasyon sıcaklığında, sepiyolit su içeriği azalmıştır ve bu piklerin gücü zayıflamıştır. 1438 cm⁻¹, 874 cm⁻¹ ve 2520 cm⁻¹'deki titreşimler, kalsit ve dolomit minerallerindeki CO₃²⁻'nin titreşimini temsil etmektedir. Kalsinasyon ile dolomit ve kalsitin ayrışmasının katkısının kalsiyum oksit bağlarının oluşumu olduğu varsayılmıştır.

Literatürde, sepiyolit yüzey alanı ve gözenek yapısının adsorpsiyon performansına etkisinin incelendiği çalışmalardan (Çizelge 4); Silvia C.R. ve arkadaşı, 2016 yılında yaptıkları çalışmada, sulu çözelti içindeki tekstil azo boyaları için sepiyolit adsorptif özelliklerini araştırmışlar ve sepiyoliti fiziksel, dokusal, kimyasal ve mineralojik özellikleri açısından karakterize etmişlerdir. Bazik Kırmızı 46 (BR46) ve Direkt Mavi 85 (DB85) azo boyaları adsorbantlar olarak seçilmiştir. Sepiyolit ortalama parçacık boyutu (eşdeğer küresel çap) 0,576 mm olarak belirlenmiştir. Cıva porozimetresi ile elde edilen sonuçlar, %46,5'lik bir toplam gözeneklilik göstermiştir. Mikro gözenekliliği ölçülebilen nitrojen adsorpsiyonu, 13 mm³/g mikro gözenek hacmi ve 108 m²/g yüzey alanı göstermiştir. Bu değer, cıva girişine dayalı değerden (76 m²/g) %42 daha yüksek ölçülmüştür. Gözenek çapı 20.1 nm olarak ölçülmüştür. Bu çalışmada sepiyolit ile BR46 boyar maddesinin maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 9'da 110 mg/g olarak, DB85 boyar maddesinin ise yine pH 9'da 232 mg/g olarak hesaplanmıştır. Duman O. ve arkadaşları, 2015 yılında yaptıkları çalışmada, Balıkesir yöresi sepiyoliti ile sulu çözeltiden Bazik Kırmızı 9'un (BR9) adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. Sepiyolit saflaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Azot adsorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılımı incelenmiştir. Sepiyolit BET spesifik yüzey alanı, nitrojen adsorpsiyon izoterm verilerinden, 361,2 m²/g olarak hesaplanmıştır. Gözenek boyutu dağılımından, sepiyolit hem mikro gözenekleri (< 20 Å) hem de mezo-gözenekleri (20 Å < gözenek genişliği < 500 Å) içerdiği doğrulanmıştır.

Mikro gözenek ve mezo-gözenek hacimleri sırasıyla 0.0993 cm³/g ve 0.1297 cm³/g'dır. Sepiyolitin toplam gözenek hacmi 0.2365 cm³/g'dır. Sepiyolit ile BR9 adsorpsiyonu üzerine yapılan bu çalışmada adsorpsiyon kapasitesi 9.99x10⁻⁵ mol/g olarak hesaplanmıştır. Largo ve arkadaşları, 2018 yılında yaptıkları çalışmada sepiyolit kilini, sulu ortamdan katyonik (Metilen Mavis: MB) ve anyonik (Kırmızı-23: DR-23) boyaların uzaklaştırılması için bir adsorban olarak değerlendirmişlerdir. Sepiyolitin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve BJH gözenek boyutu dağılımı sonuçlarından spesifik yüzey alanı 329,7 m²/g ve gözenek hacmi 0.486 cm³/g olarak hesaplanmıştır. BJH yöntemi ile sepiyolitin ortalama gözenek çapı 17.2 nm olarak bulunmuştur. Sepiyolit ile yapılan bu çalışmada MB için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 125 mg/g, DR-23 için ise 649.37 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4. Yüzey Alanı, Gözenek Hacmi ve Gözenek Çapı İncelemeleri

Table 4. Surface Area, Pore Volume and Pore Diameter Investigations

	Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Çapı (nm)	Bölge	Referans
Sepiyolit	108	0.013 (mikropor)	20.1	-	(Silvia ve Rui, 2016)
Saflaştırılmış Sepiyolit	361.2	0.2365	-	Balıkesir/Türkiye	(Duman ve diğ., 2015)
Saflaştırılmış Sepiyolit	329.7	0.486	17.2	Eskişehir/Türkiye	(Largo ve diğ., 2018)
HS1	398.3	0.409	-	Eskişehir/Türkiye	(Ersever, 2016)
HS2	173.9	0.23	-		
HS3	261.1	0.494	-		

Ersever G., 2016 yılında yaptığı doktora tezi kapsamında çalışmalarını dört ana başlık altında toplamıştır; ticari sepiyolit ürünlerinin kimyasal ve fiziksel karakterizasyonu ile bunların çimentolu ürünlerdeki performans testleri ile uygun sepiyolit kaynağının araştırılması ve bu kaynaktan çıkarılan sepiyolitin safsızlaştırılması işlemi, ilk iki aşamanın sonuçları ışığında fiziksel ve/veya kimyasal yollarla ham sepiyolitin katkılandırma çalışmaları son olarak katkılandırılmış sepiyolit kullanılarak geliştirilmiş çimentolu ürünlerde reçete optimizasyonu üzerinedir. Deneysel çalışmalarda Eskişehir'in Sivrihisar ilçesi yakınlarında faaliyet gösteren Anadolu Endüstri Mineraller A.Ş. (AEM) firması tarafından üretilen sepiyolit örnekleri kullanılmıştır. Örnekler, proje ve tez kapsamında HS1, HS2 ve HS3 sepiyolit isimleri ile kodlandırılmıştır. BET özgül yüzey alanları sırasıyla 398.3 m²/g, 173.9 m²/g, 261.1 m²/g olarak ölçülmüştür. Gözenek hacimleri sırasıyla 0.409, 0.23, 0.494 cm³/g olarak ölçülmüştür. Gözenek hacmi dolayısıyla küçük molekülleri absorblama veya hapsedebilme özelliği en yüksek olan örnekler HS1 ve HS3 olarak bulunmuştur.

Çizelge 5. Farklı aktivasyon yöntemleriyle karşılaştırmalı olarak sepiyolitın yüzey ve gözenek özellikleri*Table 5. Surface and pore properties of sepiolite in comparison with different activation methods*

	Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Çapı (nm)	Adsorpsiyonda daha etkili olan	Bölge	Referans
Saf Sepiyolit	245	0.631	103	✓	Madrid/İspanya	(Junior ve diğ., 2020)
Sep-CIPTES	100	0.362	14.6			
Sep-TEMSPU	100	0.359	14.4			
Sepiyolit	418.91	0.752	4.43		Sigma Aldrich, USA	(Gaber ve diğ., 2018)
Nitrik asit ile muamele edilmiş Sep	479.23	1.512	6.31	✓		
Sepiyolit	24.45	-	-		Daeun Chemical Co., Ltd / Güney Kore	(Lee ve diğ., 2020)
Termal Aktive Sep	7.66	-	-	✓		
Sepiyolit	98.53	-	-		Eskişehir/ Türkiye	(Sarı ve diğ., 2013)
900 °C termal sepiyolit	16.74	-	-			
Saf Sepiyolit	291	0.468	-		Eskişehir/ Türkiye	(Erdoğan , 2018)
SH-05	564	0.605	-	✓		
SH-1	531	0.647	-			
SH-2	429	0.625	-			
SH-4	287	0.659	-			
Sepiyolit	322.09	0.1359	-		Eskişehir/ Türkiye	(Künce, 2007)
Ultrasonik işlemlenmiş Sep	487.36	0.1407	-	✓		
Sep	121.605	3.823	0.537		Sigma-Aldrich Co., Ltd (U.S.A.)	(Wu ve diğ., 2020)
C-S-SEP	114.856	3.825	0.511	✓		
Saf Sepiyolit	245	0.631	-		Madrid/İspanya	(Maise ve diğ., 2017)
Sep-APTES	67	0.429	-	✓		

Çizelge 5'te literatürde yapılan adsorpsiyon çalışmalarına göre sepiyolitın modifikasyon öncesi ve sonrasında, yüzey alanı ve gözenek yapısındaki değişimler incelenmiştir. Junior H.B. ve arkadaşları, 2020 yılında yaptıkları çalışmada, Madrid bölgesi sepiyolitini, [(3-kloropropil) trietoksisilan] (CIPTES) veya [3-tri (etoksi / metoksi) silil propilüre] (TEMSPU) alkoksitleri ile muamele ederek organik kirleticiler (kafein

ve glifosat) için adsorban olarak test etmişlerdir. BET spesifik yüzey alanı ölçümlerine göre, saf sepiyolit her iki alkoksitle (CIPTES ve TEMSPU) muamelesi sonucu yüzey alanı $245 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a düşmüştür. Gözenek hacmi $0,631 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'dan sırasıyla $0,362 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a ve $0,359 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a düşmüştür. Gözenek çapında da 103 nm 'den sırasıyla $14,6 \text{ nm}$ ve $14,4 \text{ nm}$ 'ye düşüş olmuştur. Kil yüzeyi üzerinde işlevselleştirilmiş organik grupların, nitrojen moleküllerinin sepiyolit gözeneklerine erişimini engellediği düşünülmüştür. Bazı araştırmacılar, aynı zamanda bu organik grupların yeni bölmeler oluşturabileceğini ve/veya gaz adsorpsiyonu için mevcut bölmelerin sayısını artırabileceğini bildirmişlerdir. Adsorpsiyon sonuçları, fonksiyonel grupların adsorbanların aktif bölgelerini bloke ettiğini kanıtlamıştır ve glifosat ve kafeinin zeolitik kanallar içinde ve kil minerallerinin yüzeyinde adsorbe edildiğini göstermiştir. Glifosat ve kafein için saf sepiyolit daha iyi adsorplama kapasitesi göstermiştir. Gaber S. ve arkadaşları, 2018 yılında yaptıkları çalışmada sepiyolit kilini, endüstriyel metildietanolamin (MDEA) çözücüsünden demir iyonlarını uzaklaştırmak için adsorban olarak kullanmışlardır. Sepiyolit 2.0 M nitrik asit ile muamele edilmiştir. Spesifik yüzey alanı ham sepiyolit için $418.91 \text{ m}^2/\text{g}$, nitrik asitle muamele edilmiş sepiyolit için $479.23 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak hesaplanmıştır. Nitrik asit muamelesi, magnezyum iyonlarını sepiyolitten süzer ve mikro gözenekler oluşturur, böylece sepiyolit özgül yüzey alanını, ortalama gözenek çapını ve toplam gözenek hacmini artırır. Toplam gözenek hacmi ve gözenek yarıçapı, ham sepiyolit için sırasıyla $0.752 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve 4.43 nm 'dir. Nitrik asit ile muamele edilmiş sepiyolit için ise $1.512 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve 6.31 nm 'dir. Sepiyolit nitrik asitle muamelesi, MDEA'dan demir iyonlarının adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde artırmıştır. Lee J.I. ve arkadaşları, 2020 yılında yaptıkları çalışmada termal olarak aktive edilmiş sepiyoliti sulu çözeltilerden florürü uzaklaştırmak için kullanmışlardır. Ham sepiyolit spesifik yüzey alanı $24.45 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir. $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de termal olarak aktifleşen sepiyolit özgül yüzey alanı $24.45 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan $7.66 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a düşmüştür. Sepiyolit yüzey alanında düşüş gözlenmiş olsa da $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de termal olarak aktive edilmiş sepiyolit, ham sepiyolitten 14,3 kat daha yüksek florür adsorplama etkinliği (169.95 mg/g) göstermiştir. Sarı M. ve arkadaşları, 2013 yılında yaptıkları çalışmada yüzey alanı, ısı davranış, kimyasal bileşim ve mineralojik bileşim gibi fizikokimyasal özellikleriyle çok çeşitli endüstriyel uygulamalara sahip olan sepiyolit ve bentonit kil minerallerinin potansiyel kullanımı hakkında fikir sahibi olabilmek için bu killerin termal davranış ve kinetiğini incelemişlerdir. BET analizinin sonuçları, ısı işlemin sepiyolit özgül yüzey alanını önemli ölçüde değiştirdiğini göstermiştir. Yüzey alanı $98.53 \text{ m}^2/\text{g}$ değerinden $16.74 \text{ m}^2/\text{g}$ değerine düşmüştür. Sepiyolit ve bentonitin termal davranışı ve dehidroksilasyon kinetiği, olası uygulamalarda doğal kil minerallerinin kullanımının uygunluğu hakkında bir fikir sağlamıştır. Erdoğan B. A., 2018 yılındaki çalışmasında sepiyolit ve bentonit kil minerallerini kullanarak hidrojen adsorpsiyonu üzerine çalışmıştır. Ham sepiyolit S, $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ile muamele edilmiş sepiyolit SH-05 ve diğerleri de molaritelerine göre SH-1, SH-2 ve SH-4 olarak kodlanmıştır. $0,5 \text{ M}$ sülfürik asit muamelesinden sonra özgül yüzey alanı $291 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan $564 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a yükselmiştir. $1, 2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ muamelesi ile özgül yüzey alanları sırasıyla $531 \text{ m}^2/\text{g}$, $429 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a yükselmiştir. $4 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ muamelesi ile ise yüzey alanı $291 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan $287 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a düşmüştür. Toplam gözenek hacmi ise ham sepiyolit $0,468 \text{ cm}^3/\text{g}$ iken SH-05, SH -1, SH-2 ve SH-4 numuneleri için sırasıyla $0,605$, $0,647$, $0,625$ ve $0,659 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Numune S (ham sepiyolit) $1,332 \text{ mmol/g}$ ile en düşük adsorpsiyon kapasitesini göstermiştir. Deneysel veriler sepiyolit en verimli H_2 adsorpsiyon kabiliyetinin $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 'te olduğunu ortaya koymuştur. Konsantrasyondaki daha büyük artış yapıyı bozmakta ve daha düşük BET yüzey alanı ve hidrojen adsorpsiyon kapasitesine neden olmaktadır. Asitle muamele edilmiş sepiyolitlerin H_2 'ye karşı kapasiteleri 1.860 mmol/g ile 2.252 mmol/g arasında değişmiştir. Tüm sepiyolit numunelerinde hidrojen alımının $\text{S} < \text{SH-4} < \text{SH-2} < \text{SH-1} < \text{SH-05}$ sırasına göre arttığı gözlenmiştir. Sepiyolit $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ çözeltisinin üzerinde asitle muamele edilmesi durumunda, önemli miktarda oktahedral katyonların çözünmesi, SiO_2 içeriğinde nispi artışa ve amorf silika oluşumuna neden olmuştur. Küncek İ., 2007 yılında yaptığı çalışmasında ultrasonik işlem sırasında oluşan akustik kaviteyonun sepiyolit minerallerinin özgül yüzey alanları üzerine etkisini ve bunun sonucunda metilen mavisinin (MB) ve Pb^{2+} iyonlarının sepiyolit minerali üzerine adsorpsiyonunu araştırmıştır. 5 saatlik ultrasonik işlem sonucu sepiyolit $322,09 \text{ m}^2/\text{g}$ olan özgül yüzey alanı % 66,09 artışla $487,36 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a, $0,1359 \text{ cm}^3/\text{g}$ olan kümülatif boşluk hacmi ise $0,1407 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a çıkarılmıştır. MB boyar maddesi için doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit minerallerinin maksimum adsorpsiyon

kapasiteleri sırasıyla 72,46 mg/g ve 120,48 mg/g olarak bulunmuştur. Pb^{2+} iyonları için doğal ve ultrasonik işlem uygulanmış sepiyolit minerallerinin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 112,36 mg/g ve 208,33 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kapasitesi başlangıç boyar madde derişimi ile bir noktaya kadar arttıktan sonra dengeye gelmiştir. Bu yüzden adsorpsiyon kapasitesindeki artış başlangıç boyarmadde derişimi ile değil, yüzey alanı ile orantılıdır. Yüzey alanı arttıkça adsorpsiyon kapasitesi de artacaktır. Yüzey alanındaki artışa oranla kümülatif boşluk hacmindeki artışın az olmasından, ultrasonik işlem sonunda tane boyutunun küçültülmesi esnasında sepiyolit tabakaları arasının açılmış olabileceği sonucu çıkarılabilir. Wu J. ve arkadaşları, 2020 yılında yaptıkları çalışmada setil trimetilamonyum bromür (CTAB) (katyonik) ve sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS) (anyonik) ile bir tür organik sepiyolit (C-S-SEP) elde etmişlerdir ve bu organik sepiyoliti suda yaygın bir antibiyotik olan oksitetrasiklin (OTC) adsorpsiyonu için kullanmışlardır. C-S-SEP'nin N_2 adsorpsiyon desorpsiyon miktarı, SEP ile karşılaştırıldığında biraz artmıştır. Ayrıca, mezogözenek dağılımının farkı çok fazla değildir, gözenek hacmi sadece çok küçük mezo gözenekler aralığında biraz azalmıştır. SEP ile karşılaştırıldığında, C-S-SEP'in özgül yüzey alanı $121.605 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan $114.856 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a düşmüştür. Ancak gözenek hacmi ($3.823\text{-}3.825 \text{ cm}^3/\text{g}$) ve gözenek çapı ($0.537\text{-}0.511 \text{ nm}$) neredeyse değişmeden kalmıştır. Bunun nedeni, hareketsizleştirilmiş yüzey aktif madde moleküllerinin yalnızca sepiyolit yüzeyine bağlanması, ancak gözenek yapısını değiştirmemesi olabilir. OTC'nin C-S-SEP üzerindeki adsorpsiyon performansı ve mekanizması statik adsorpsiyon yöntemi ile incelenmiştir. Sonuçlar, C-S-SEP'in adsorpsiyon kapasitesinin önemli ölçüde arttığını ve OTC'nin çıkarılma oranının %50.26'dan %99.42'ye yükseldiğini göstermiştir. Maisa A. ve arkadaşları, 2017 yılında yaptıkları çalışmada fonksiyonelleştirici ajan olarak (3-aminopropil) trietoksilan (APTES) ve kil mineralini aşılıyarak sulu çözeltilerden temsili katyonik ve anyonik boyaları (metilen mavisi ve metanil sarısı) çıkarmayı hedeflemişlerdir. Alkoksit varlığı, spesifik yüzey alanını azaltmıştır, bunun nedeni muhtemelen yüzeye sabitlenmiş APTES moleküllerinin, nitrojen adsorpsiyon bölgelerini ve N_2 moleküllerinin kanal gözeneklerine erişimini kısmen bloke etmesidir. Fonksiyonelleştirme spesifik yüzey alanını azaltmasına rağmen ($245 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan $67 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a), amin gruplarının varlığı spesifik ve seçici adsorpsiyon sahaları oluşturabilmektedir. Sepiyolit daha yüksek yüzey alanına sahip olduğundan, organik moleküller daha dağınık olabilmekte ve nitrojen moleküllerinin yüzeye erişimini engellemeyebilecek daha geniş bir çerçeve oluşturabilmektedir. Gözenek boyutu için izotermelerin şekli değişmediği için sadece niceliksel farklılıklar ($0.631 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'dan $0.429 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a) olduğunu düşündürmüştür. Kil mineralinin, katyonik (MB) ve anyonik (MY) boyaların giderilmesi için adsorban olarak etkili bir şekilde kullanılabilmesi görülmüştür. En yüksek uzaklaştırma verimliliği Sep-APTES katısı için, 60 dakikada %55 olarak elde edilmiştir.

Sepiyolit ile Sulu Çözeltilerden Kirliliklerin Adsorpsiyonu (Adsorption of Impurities from Aqueous Solutions with Sepiolite)

Endüstriyel atık sularda bulunan zararlı maddelerden suyu arındırmak için etkili bir yöntem olan adsorpsiyon, maliyet düşüklüğü ve çevre dostu olması nedeniyle tercih edilen bir arıtım yöntemidir (Wang ve Guo, 2020). Yaygın olarak kullanılan doğal adsorbantlar sınıfında yer alan sepiyolit yüzeyinde 3 tip aktif sorpsiyon merkezi tanımlanmaktadır;

1) Tetrahedral silika tabakasındaki oksijen atomları. (Bu minerallerin tetrahedral tabakalarındaki düşük izomorf değişim derecelerinden dolayı oksijen atomları zayıf zeolit taşıyıcısıdır. Bunlar adsorbe edilecek türlerle zayıf etkileşim gösterir).

2) Yapıdaki zincirlerin kenarlarında magnezyum iyonları ile koordine olmuş su molekülleri. (Her Mg^{+2} iyonu için 2 H_2O molekülü içerir. Kızılötesi kanıtlar, bu koordineli su moleküllerinin eşdeğer olduğunu ancak asimetrik olduklarını göstermektedir; her molekül üzerindeki protonlardan biri komşu yapısal oksijenlerle bir hidrojen bağı oluşturur).

3) Lif eksenini boyunca uzanan Si-OH grupları. (Bunlar tetrahedral tabakanın dış yüzeylerinde Si-O-Si bağlarının kırılması sonucunda oluşurlar. Bu gruplar, lif eksenini boyunca 5 \AA aralıklarla dizilim gösterir ve bunların sıklığı, kristalin doğal yapısı ve liflerin boyutları ile ilişkilidir. Bu Si-OH grupları, sepiyolit

dış yüzeyinde sorplanan moleküllerle etkileşime girebilir ve belirli zeolitik reaktifler ile kovalent bağ oluşturma yeteneğine sahiptir.) (Nurul ve diğ., 2017; Serratosa,1979)

Literatürde sepiyolit kil mineraliyle boyar madde, ağır metal, kafein, organik ve inorganik kirleticiler, kanserojen madde gibi birçok kirliliğin adsorpsiyonu için çeşitli çalışmalar vardır. Farklı yörelere ait sepiyolitlerle adsorpsiyon üzerine çalışılmıştır. pH'ın adsorpsiyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. Silvia S. ve Rui B., 2016 yılında yaptıkları çalışmada sulu çözeltilerden Basic Red 46 (BR) ve Direct Blue 85 (DB) azo boyalarının adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. BR (katyonik boyar madde) ve DB (anyonik boyar madde) adsorpsiyonuna farklı pH değerlerinin etkisi incelendiğinde sonuçlar; başlangıçtaki güçlü asidik koşullar (pH 2) altında, sepiyolit süspansiyonlarının, temas süresi boyunca pH'ı sabit tuttuğunu göstermektedir. Aynı davranış, ilk pH değerleri (9-10) için gözlenmiştir ve nihai pH değerleri ilk değerlere çok yakındır. Nötr veya orta asidik/alkali koşullar kullanılmışsa, süspansiyonun pH'ı hızla değişir ve 8-9 civarında denge pH değerleri elde edilir. Adsorplanan miktarda pH 2'den pH 7'ye hafif bir artış (%27) gözlenmiştir. En görünür artış, optimum giderimlerin sağlandığı (yaklaşık 180 mg/g) 7-8 başlangıç pH'larından 9-10 pH'lara kadar meydana gelmiştir. DB boyası ile ilgili olarak, adsorbe edilen miktar, artan pH değeri ile azalmıştır. İlk pH'daki (4'ten 10'a) ve denge pH'daki (8'den 10'a) artışla açıkça azalmıştır (140 mg/g'dan 24 mg/g'a). Burada BR (katyonik boyar madde) ve DB (anyonik boyar madde) için gözlemlenen farklı pH etkileri elektrostatik çekim ile açıklanmıştır. pH' daki artışla, bağımlı yük daha negatif olma eğilimindedir ve bu nedenle katyonik türleri (BR boyası) adsorbe etmeye ve anyonik olanları (DB) daha az adsorbe etmeye uygundur. Sepiyolitın sıfır net proton yükü noktaları pH 10'da meydana gelir ve daha sonra BR boya adsorpsiyonunda denge pH'ı 8.5-8.7'den 9.2-9.5'e önemli bir artış gözlemlenmiştir, buna karşılık DB adsorpsiyonunda pH 9.3'ten 9.8'e keskin bir düşüş gözlemlenmiştir. BR boyasının, olumsuz pH koşulları altında bile sepiyolit tarafından geniş ölçüde uzaklaştırıldığını belirtmek önemlidir, bu da çoğunlukla kalıcı şarjın söz konusu olduğunu gösterir. DB boya durumunda ise, olumsuz pH koşullarının (pH 10) etkisi daha belirgindir ve bu, elektrostatik çekimin önemli bir rol üstlendiği anlamına gelmektedir. Marrakchi F. ve arkadaşları, 2016 yılında yaptıkları çalışmada sepiyolit ve kitosanı epiklorohidrin ile çapraz bağlayarak kitosan/sepiyolit kompoziti hazırlamışlardır ve bu kompozit malzeme ile metilen mavisi (MB) ve reaktif turuncu 16 (RO 16) boyar maddelerinin adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. İki boyarmadde için en iyi adsorpsiyon kapasitesini gösteren 1:1 oran, CS50SP50 kompoziti, çalışmalar için seçilmiştir. pH'ın etkisi incelendiğinde ise RO 16'nın düşük pH'ta (pH 3) adsorpsiyonunun yüksek, nötr ve yüksek pH'larda ise adsorpsiyonunun düşük olduğu görülmüştür. Düşük pH'larda CS50SP50 kompoziti üzerinde bulunan amin (-NH₂) grupları protonasyon nedeniyle amonyum (-NH₃⁺) gruplarına dönüşür. RO 16 anyonik bir boya olduğundan kitosan üzerindeki amonyum grupları ile boya moleküllerinin negatif iyonları arasında kolombik çekim kuvveti oluşmuştur, böylece RO 16'nın düşük pH'larda yüksek adsorpsiyon sonucu gözlenmiştir. Ancak yüksek pH'da deprotonasyon nedeniyle amonyum iyonları tekrar amin gruplarına dönüşmektedir. MB boyar maddesi için ise pH'ın etkisi tam tersinedir. MB doğası gereği katyoniktir, dolayısıyla düşük pH'ta düşük adsorpsiyon gözlenmiştir. Bununla birlikte MB nötr ve yüksek pH ortamında, CS50SP50 kompozit yüzeyi negatif olduğundan hızlı bir şekilde etkileşime girebilir ve dolayısıyla yüksek adsorpsiyona neden olur. Lee ve arkadaşları, 2020 yılında yaptıkları çalışmada termal olarak aktifleştirilmiş sepiyolit ile sulu çözeltilerden florür giderimi üzerine çalışmışlardır. Florür adsorpsiyonunun ana bileşenlerinden ikisi olan kalsiyum ve magnezyum, sepiyolitte kalsit ve dolomitin kristal yapısı olarak bulunur, sıcaklık arttıkça kristal yapı kaybolmaya başlar ve kristal olmayan MgO ve CaOH'e dönüşür. Bu amorf kalsiyum bileşeninin çözünmesine bağlı olarak, çözeltinin pH'ı 12.88'e yükselmiştir. Termal olarak aktive edilmiş sepiyolit ile florür adsorpsiyonu, artan çözelti pH'ı ile biraz azalmıştır, ancak verilen deneysel koşullar sırasında hemen hemen sabit kalmıştır, bu da adsorbanın çeşitli çözelti pH koşulları için uygun olduğu anlamına gelmektedir. Düşük pH koşullarında, metal hidroksitten salınan hidroksil iyonları hidrojen iyonu ile birleşerek su haline gelir, böylece florür ve metal hidroksit değişimini kolaylaştırır ve çözelti pH'ını yükseltir. Ancak florür iyonları, yük bakımından benzerlikleri ve iyon yarıçapları nedeniyle alkali koşullar altında hidroksil iyonlarıyla rekabet eder. Böylece, iyonik rekabet nedeniyle pH 11'de en yüksek hidroksil iyon konsantrasyonu nedeniyle adsorpsiyon kapasitesi düşmüştür. Florürün adsorpsiyon miktarı, bir arada bulunan

bikarbonat ve hidrojen fosfat iyonlarının molar konsantrasyonunun artmasıyla azalmıştır ve sülfattaki azalmanın daha küçük olduğu gözlenmiştir. Nitrat durumunda, florürün adsorpsiyonu üzerinde çok az etkisi olmuştur. Bikarbonat ve hidrojen fosfatın inhibisyonu, bunların elektrostatik etkileşimlerine ve sepiyolit üzerindeki yüzey kompleksleşmesine bağlanabilir. Seung-Hee Hong ve arkadaşları (Hong ve diğ., 2020), sepiyolit ile fosfat giderimi için çalışmışlar ve fosfat adsorbe edilmiş sepiyolit pirinç yetiştiriciliğinde kullanımını araştırmışlardır. Fosfat adsorpsiyon kapasitesini artırmak için sepiyolite çeşitli sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Kalsinasyon sıcaklığının artması, sepiyolit yapısındaki CaCO_3 ve CaO 'in çözünmesi ile Ca^{+2} iyonlarının artmasına neden olmuştur, bundan dolayı pH 9.61'den 12.88'e yükselmiştir. pH 3'te pH 11'e göre iki kat fazla fosfat adsorpsiyonu gözlenmiştir.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS and DISCUSSION)

Yazılan bu makale doğrultusunda yapılan çalışmalardan aşağıda sıralanmış sonuçlar çıkarılmıştır;

- İspanya'da ve Türkiye'de potansiyel rezervi yüksek olan sepiyolit doğal ve ucuz kil minerali olarak endüstriyel anlamda atık su arıtımı, tarım, kozmetik, ilaç, inşaat, kâğıt, deterjan ve temizlik malzeme üretimi sektörlerinde ve kedi kumu olarak kullanımı mevcuttur. Ayrıca α -sepiyoliti (lületaşı) süs eşyası, takı ve pipo gibi el sanatları ürünlerinde görmek mümkündür.
- Endüstride yüksek yüzey alanı, geniş gözenek hacim dağılımı, kanallar arası boşluklu bir yapı sergilemesi ve şişme özelliğinin olmaması nedenleriyle tercih edilen bir adsorbandır.
- Yapısında bulunan safsızlıkların, kimyasal bileşiminde var olan CaO ve MgO 'den kaynaklandığı doğrulanmıştır.
- Safsızlıkları gidermek ve yüzey alanını arttırmak için yapılan kimyasal ve ısıl aktivasyonlar, sepiyolit kimyasal kompozisyonunu ve mikro yapıyı değiştirmesi nedeniyle en yaygın kullanım alanı olan adsorpsiyon prosesini ve özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir.
- Adsorpsiyon kapasitesini iyileştirmek için yapılan asit aktivasyonu yönteminde düşük konsantrasyonlardaki asit kullanımı ile safsızlıkların giderildiği ve yüzey alanını arttırdığını gösteren çalışmalar mevcuttur. Ancak yüksek konsantrasyonlarda sepiyolit iskelet yapısı bozulduğundan adsorpsiyonu olumsuz yönde etkilemektedir.
- Sepiyolit termal davranışı incelendiğinde, yapısında bulunan ve higroskopik, zeolitik, bağlı/kristal ve hidroksil su olarak tanımlanan su moleküllerinin belli sıcaklık aralıklarında kademeli olarak yapıdan uzaklaştığını gösteren çalışmalar makale içeriğinde ayrıntılı olarak incelenmiştir. İncelenen çalışmalardan yola çıkarak benzer sıcaklık aralıklarında aynı su moleküllerinin yapıdan uzaklaştığı belirlenmiştir.
- Yüksek sıcaklıklarda sepiyolit dehidroksilasyonu sonucu yapı tahrip olmuş bu da genel anlamda adsorpsiyonu olumsuz yönde etkilemiştir.
- Yapıda bulunan dolomit safsızlığı, ısıl aktivasyonla yüksek sıcaklıklarda CO_2 çıkışı sonucu CaO ve MgO 'e parçalanmaktadır.
- İncelenen çalışmalarda karakterizasyon amaçlı yapılan XRF, XRD, SEM ve FTIR sonuçları birbirini destekler niteliktedir.
- Sepiyolit literatürde yaygın olarak; kanserojen madde (ör: AFB₁), ağır metal, kafein, florür, fosfat, çeşitli boyar madde kirliliklerinin adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Sepiyolit kullanılarak kompozit materyallerin hazırlandığı ve katalizör desteği olarak kullanıldığı çalışmalar mevcuttur.
- Sepiyolit yüzey alanı ve gözenek hacminin artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı pek çok çalışma mevcuttur. Ancak bazı çalışmalarda aktivasyon sonrası yüzey alanı azalmış olmasına rağmen adsorpsiyon kapasitesinin arttığı belirtilmektedir. Bunun nedeni, alkoksit moleküllerinin varlığının nitrojen adsorpsiyon bölgelerini ve N_2 moleküllerinin kanal gözeneklerine erişimini kısmen bloke etmesi olabilir. Fonksiyonelleştirme spesifik yüzey alanını azaltmasına rağmen, amin gruplarının varlığı spesifik ve seçici adsorpsiyon sahaları oluşturabilmektedir (Maisa ve diğ., 2017).

- Sepiyolitin yüzeyinde üç tip aktif sorpsiyon bölgesi vardır. Bunlar; tetrahedral silika tabakasındaki oksijen atomları, Mg iyonları ile koordine olmuş su molekülleri ve yüzeyde bulunan Si-OH (silanol) gruplarıdır.
- Sepiyolit yüzeyi ile kirletici madde arasındaki etkileşim, farklı pH aralıklarında farklı davranış sergilemektedir. Örneğin incelenen çalışmalardan yola çıkarak, katyonik boyar maddelerin yüksek pH'larda, anyonik boyar maddelerin ise düşük pH'larda daha iyi adsorpsiyon sonucu verdiği gözlemlenmiştir.

Bu sonuçlar doğrultusunda sepiyolitin Türkiye ve Dünya ekonomisine katkıda bulunması, çevre dostu olması, kolay ulaşılabilir olması, yeşil bir teknoloji ve sürdürülebilir bir yaşam için kullanımı çok önemlidir. Modern çevre temizleme stratejileri, suyu ve toprağı kil mineralleri ile iyileştirmeye odaklanır. Sepiyolit her madde için olmasa da birçok kirletici için avantajlı bir adsorbandır. Bu doğrultuda yapılan birçok çalışma desteklenmeli ve hayata geçirilmelidir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Acar, G., 2016, "Synthesis and Characterization of Sepiolite-Based Geopolymers", Yüksek Lisans Tezi, Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul
- Burçak, E., Yalçın, S., 2016, "Sepiyolitin Özellikleri ve Hayvan Beslemede Kullanılması", Lalahan Hay. Araşt. Enst. Derg., Vol. 56 (2), pp. 78-86
- Cırık, K., Yiğit, N., Gören, S. ve diğ., 2013, "Boyar Madde İçeren Atıksu Arıtma Tesislerinin İşletilmesine Yönelik El Kitabı", 109G083 Nolu Tübitak Kamag Projesi El Kitabı, Ankara
- Çağlar, U., 2019, "Sepiyolitin Yaş Öğütme ve Asit Liçi Yöntemleriyle Zenginleştirilmesi ve Reolojik Davranışının Modellenmesi", Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir
- Çetişli, H., 1988, "Eskişehir sepiyolitin yüzey asit-baz özelliklerinin geçiş metal katyonlarını adsorplama kapasitesinin araştırılması", Tübitak Proje No: 704, 78
- Demir, B. ve Kalpaklı, Y., 2020, "İşlem Görmemiş Kütahya Ca-Bentonitinin Bazik Mavi 41 (BB41) Adsorpsiyon Karakteristiğinin İncelenmesi", Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 10(1): pp. 309-319
- Duman, O., Tunç, S., Gürkan, T., 2015, "Adsorptive removal of triarylmethane dye (Basic Red 9) from aqueous solution by sepiolite as effective and low-cost adsorbent", Microporous and Mesoporous Materials 210, pp. 176-184
- Doğan, M., Turhan, Y., Alkan, M., et al., 2008, "Functionalized sepiolite for heavy metal ions adsorption", Desalination, Vol. 230, pp. 248-268
- Elshaday, M., Milton, M., Rose, C., 2021, "A review of recent developments in application of low cost natural materials in purification and upgrade of biogas", Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 145-111081, pp. 1-16
- Erdoğan, A. B., 2018, "Hydrogen adsorption on natural and sulphuric acid treated sepiolite and bentonite", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 43, pp. 831-838
- Ersever, A.G., 2016, "Çimento Esaslı Yapıştırıcı Harçlarda Sepiyolit Katkılı Malzeme Geliştirilmesi", Doktora tezi, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Dumlupınar Üniversitesi, Eskişehir
- Gaber, S., Haija, M.A., Priyabrata, P., et al., 2018, "Removal of iron from industrial lean methyldiethanolamine solvent by adsorption on sepiolite", Separation Science and Technology, Vol 53, No. 3, pp. 404-416
- Galan, E., Singer, E., 2011, "Developments in Palygorskite-Sepiolite Research", Developments in Clay Science, Elsevier, 1st Edition, Vol. 3, The Netherlands, pp. 1-527
- Hamid, Y., Tang, L., Hussain, B., et al., 2021, "Sepiolite clay: A review of its applications to immobilize toxic metals in contaminated soils and its implications in soil-plant system", Environmental Technology & Innovation, Vol. 23-101598

- Hong, S.H., Ndingwan, A.M., Yoo, S.C., et al., 2020, "Use of calcined sepiolite in removing phosphate from water and returning phosphate to soil as phosphorus fertilizer", *Journal of Environmental Management*, Vol. 270-110817
- Hemmati, M., Alireza, A., Mehrorang, G. et al., 2017, "Chemometric assisted sonochemical dyes adsorption in ternary solutions onto Cu nanowires loaded on activated carbon", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 76, pp. 115-125
- Heller-Kallai, L., 2013, "Thermally Modified Clay Minerals", *Developments in Clay Science, Handbook of Clay Science*, Vol. 5A, pp. 411-433
- Junior, H.B., Silva, E., Saltarelli, M., et al., 2020, "Inorganic-organic hybrids based on sepiolite as efficient adsorbents of caffeine and glyphosate pollutants", *Applied Surface Science Advances*, Vol. 1-100025
- Khusairy, M., Rahman, R., Law, P., et al., 2021, "Use of Sustainable Polymers to Make Green Composites", *Advances in Sustainable Polymer Composites*, pp. 109-129
- Kıpçak, İ., Kalpazan, E., 2017, "Synthesis and Characterization of Al/Fe Pillared Sepiolite for CWPO of Methyl Orange", *International Conference on Technology, Engineering and Science (ICONTES)*, Antalya/Turkey, Vol. 1, pp. 131-138
- Kok, M.V., 2013, "Thermal Characterization of Sepiolite Samples", *Energy Sources, Part A*, Vol. 35:2, pp. 173-183
- Künceç, İ., 2007, "Ultrasonik İşlem ile Sepiyolit Mineralinin Sulu Ortamdan Ağır Metal ve Boyarmadde Gideriminde Adsorbent Olarak Kullanımının Geliştirilmesi", *Yüksek Lisans Tezi*, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin
- Lee, J.I., Hong, S.H., Lee, C.G., 2020, "Experimental and model study for fluoride removal by thermally activated sepiolite", *Chemosphere*, Vol. 241-125094
- Liu, P., Mingyong, D., Peta, C. et al., 2020, "Surface Chemistry, Microstructure, and Rheology of Thixotropic 1-D Sepiolite Gels", *Clays and Clay Minerals*, Vol. 68, No.1, pp. 9-22
- Largo, F., Haounati, R., Akhourairi, S., et al., 2018, "Adsorptive Removal of both Cationic and Anionic Dyes by using Sepiolite Clay Mineral as Adsorbent: Experimental and Molecular Dynamic Simulation studies", *Journal Pre, Proof*, S0167-7322(20)34854-6
- Liu, L., Chen, H., Shiko, E. et al., 2018, "Low-cost DETA impregnation of acid-activated sepiolite for CO₂ capture", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 353, pp. 940-94
- Meşe, E., Figen, A.K., Filiz, B.C., 2018, "Cobalt-boron loaded thermal activated Turkish sepiolite composites (Co-B@tSe) as a catalyst for hydrogen delivery", *Applied Clay Science*, Vol.153, pp. 95-106
- Maisa, A., Katia, J., Vicente, R., et al., 2017, "Effect of chemical modification of palygorskite and sepiolite by 3-aminopropyltriethoxysilane on adsorption of cationic and anionic dyes", *Applied Clay Science*, Vol. 135, pp. 394-404
- Marrakchi, F., Khanday, W.A., Asif, M., et al., 2016, "Cross-linked chitosan/sepiolite composite for the adsorption of methylene blue and reactive orange 16", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 93, pp. 1231-1239
- Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, "Sepiyolit", <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/sepiyolit>, 14 Şubat 2021 tarihinde ulaşıldı
- Meşecikli, C.H., 2014, "Modifiye Edilmiş Sepiyolit Üzerine Pb(II), Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Adsorpsiyonu", *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Miura, A., Nakazawa, K., Takei, T., et al., 2012, "Acid-, base-, and heat-induced degradation behavior of Chinese sepiolite", *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 4677-4684
- Murray, H., 2006, "Occurrences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonites, Palygorskitesepiolite, and Common Clays", *Applied Clay Mineralogy*, Volume 2, 1st Edition
- Nurul, A.M.Z., Hanafi, İ., Arjulizan, R., 2017, "Short Review on Sepiolite-Filled Polymer Nanocomposites", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol. 56, No. 15, pp. 1665-1679

- Otunola, B.O., Ololade, O.O., 2020, "A review on the application of clay minerals as heavy metal adsorbents for remediation purposes", *Environmental Technology & Innovation*, Vol. 18-100692
- Qingjie, W., Aidong, T., Laifu, Z. et al., 2018, "Amino-modified γ -Fe₂O₃/sepiolite composite with rodlike morphology for magnetic separation removal of Congo red dye from aqueous solution", *Powder Technology*, Vol. 339, pp. 872–881
- Sarıkaya, Y., Önal, M., Pekdemir, A.D., 2020, "Thermal degradation kinetics of sepiolite mineral", *Mineralogical Society*
- Singh, S., Kumar, V., Datta, S., et al., 2020, "Current advancement and future prospect of biosorbents for bioremediation", *Science of the Total Environment*, Vol. 709-135895
- Saka, R.C., Gökdemir, A., Subaşı, S., 2018, "Sepiyolit İkameli Çimentolu Karışımların Mekanik ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi", *ECJSE* (2), pp. 681-692
- Suzanne, C., Marlia, M.H., Ahmed, J., 2017, "Environmental characteristics of clay and claybased minerals", *Geology, Ecology, and Landscapes*, Vol. 1, No. 3, pp. 155–161
- Silvia, C.R., Rui, A.R., 2016, "Adsorption of cationic and anionic azo dyes on sepiolite clay: Equilibrium and kinetic studies in batch mode", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 4, pp. 1473-1483
- Sarı, M., Kalpaklı, Y., Pişkin, S., 2013, "Thermal behavior and dehydroxylation kinetics of naturally occurring sepiolite and bentonite", *J Therm Anal Calorim*, Vol. 114, pp. 1191–1199
- Sabah, E., Çelik, M.S., 1999, "Sepiyolit özellikleri ve kullanım alanları" 3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu" Ed. H. Köse, V. Arslan ve M. Tanrıverdi, İzmir, pp. 132- 146
- Sabah, E., Çelik, M.S., 1999, "Sepiyolit", *Researchgate*
- Serratos, J.M., 1979, "Surface properties of fibrous clay minerals (palygorskite and sepiolite)", *Developments in Sedimentology*, Vol. 27, pp. 99–109
- Tartaglione, G., Tabuani, D. ve Camino, G., 2008, "Thermal and morphological characterization of organically modified sepiolite", *Microporous and mesoporous Materials* Vol. 107, pp. 161-168
- Uzun, T., Yılmaz, İ., Uğurlu, M. ve diğ., 2014, "Çeşitli Adsorbentler Kullanılarak Flumequin' in (Antibiyotik türü) Atık Sulardan Adsorbsiyon Yöntemiyle Giderilmesi", *Akademik Platform, ISEM2014 Adıyaman*, pp. 1411-1420
- Varela, C.F., Pazos, M.C., Alba, M.D., 2021, "Organophilization of acid and thermal treated sepiolite for its application in BTEX adsorption from aqueous solutions", *Journal of Water Process Engineering*, Vol. 40-101949
- Wang, J., Guo, X., 2020, "Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method", *Chemosphere* Vol. 258-127279
- Wu, J., Wang, Y., Wu, Z., et al., 2020, "Adsorption properties and mechanism of sepiolite modified by anionic and cationic surfactants on oxytetracycline from aqueous solutions", *Science of the Total Environment*, Vol. 708-134409
- "Wastewater and Ambient Water Quality", 2007, *Environmental, Health, and Safety (EHS) Guidelines*, International Finance Corporation, pp. 25-32
- Yan, Li, Tian, G., Gong, L., et al., 2020, "Evaluation of natural sepiolite clay as adsorbents for aflatoxin B1: A comparative study", *Journal of Environmental Chemical Engineering* Vol.8-104052
- Yeniyol, M., 2020, "Transformation of Magnesite to Sepiolite and Stevensite: Characteristics and Genesis (Çayırbağı, Konya, Turkey)", *Clays and Clay Minerals*, Vol. 68, No. 4, pp. 347–360
- Yıldız, D., Yanlızoğlu, D., 2020, "Çeşitli Aktivasyon Yöntemlerinin Sepiyolitin Yüzey Özelliklerine Etkisi", *ESOGÜ Müh Mim Fak Derg*, Vol. 28(2), pp. 107-116