

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**HALLOYSİT MİNERALİNİN TERMAL DEFORMASYON KİNETİK VE
TERMODİNAMİĞİ**

FATMA EDA ÖZGÜVEN

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANKARA
2021**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

HALLOYSİT MİNERALİNİN TERMAL DEFORMASYON KİNETİK VE TERMODİNAMİĞİ

Fatma Eda ÖZGÜVEN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Müşerref ÖNAL

Bu çalışmada, Balıkesir ilinin Turplu yöresinden alınan bir halloysit mineraline ilişkin bazı fizikokimyasal özelliklerin ısıtma sıcaklığı ile değişimi incelenmiştir. Doğal halloysit 50-1100°C aralıklarındaki farklı sıcaklıklarda değişik sürelerle ısıtılmıştır. Doğal ve ısıtılan örnekler kimyasal analiz, X-ışınları kırınımı, termal analiz, azot adsorpsiyonu, kızılötesi spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskopisi yöntemleri ile incelenmiştir. Sıcaklık 50°C ile 400°C arasındaki sıcaklıklarda ısıtılan halloysitin gitgide daha kısa sürelerde kristal suyunu kaybederek tersinmez olarak metahalloysite dönüştüğü belirlenmiştir. Kristal suyu yanında adsorplanmış ve kılcal yoğunlaşmış suyun da uzaklaştığı bu sıcaklık aralığındaki dehidratasyon aktivasyon enerjisi 32,5 kJmol⁻¹ olarak belirlenmiştir. Buna karşın, 400°C ile 600°C arasında birinci dereceden bir kimyasal tepkime eşliğinde gerçekleştiği belirlenen dehidroksilasyon aktivasyon enerjisi 172,9 kJmol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Diğer taraftan, dehidroksilasyonun temel termodinamik nicelikleri arasında $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 14400 - 162T$ bağıntısı belirlenmiştir. Sıcaklık daha da yükseldikçe gitgide zayıflayan metahalloysitin kristal yapısı 1000°C’de tümüyle çökmüştür. Bu termal dönüşümler sırasında halloysitin nanotüplerden oluşan yapısı büyük ölçüde değişmeden kalmıştır. Özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı gibi adsorplama özellikleri kristal yapı tümüyle çökene kadar çok az değişmiştir.

Temmuz 2021, 124 sayfa

Anahtar Kelimeler: Halloysit, metahalloysit, dehidratasyon, dehidroksilasyon, aktivasyon enerjisi, termal analiz

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

THERMAL DEFORMATION KINETICS AND THERMODYNAMIC OF HALLOYSITE MINERAL

Fatma Eda ÖZGÜVEN

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Müşerref ÖNAL

In this study, the change of some physicochemical properties of a halloysite mineral obtained from Turplu region of Balıkesir province through heating temperature was examined. Natural halloysite was heated at different temperatures in the range of 50-1100°C for different periods. Natural and heated samples were analyzed by chemical analysis, X-ray diffraction, thermal analysis, nitrogen adsorption, infrared spectroscopy and scanning electron microscopy methods. It has been determined that halloysite, heated at temperatures between 50°C and 400°C, loses its crystalline water in less and less time and turns into metahallosite irreversibly. The dehydration activation energy was determined as 32.5 kJmol⁻¹ in this temperature range where the adsorbed and capillary condensed water were removed as well as the crystal water. On the other hand, the dehydroxylation activation energy, which was determined to occur in the presence of a first-order chemical reaction between 400°C and 600°C, was calculated as 172.9 kJmol⁻¹. In addition, the relation $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 14400 - 162T$ was determined between the basic thermodynamic quantities of dehydroxylation. The crystal structure of metahallosite, which gradually weakened as the temperature rose higher, collapsed completely at 1000°C. The nanotube structure of halloysite remained largely unchanged during these thermal transformations. Adsorption properties such as specific pore volume and pore size distribution changed little until the crystal structure completely collapsed.

July 2021, 124 pages

Key Words: Halloysite, metahallosite, dehydration, dehydroxylation, activation energy, thermal analysis

TEŞEKKÜR

Doktora tezimin hazırlanmasının her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Müşerref ÖNAL'a (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü) ve bilgileriyle ışık tutan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Yüksel SARIKAYA'ya (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-Emekli) en samimi duygularımla teşekkür ederim.

Tezimin daha değerli olması için yaptıkları katkı ve yardımlardan dolayı Doç. Dr. Pınar ACAR BOZKURT'a ve Dr. A. Devrim PEKDEMİR'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince birçok fedakarlık göstererek destekleri ile her zaman yanımda olan aileme teşekkür ederim.

Fatma Eda ÖZGÜVEN
Ankara, Temmuz 2021

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI

ETİK.....	
ÖZET.....	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ	5
2.1 Kil ve Kil Mineralleri.....	5
2.2 Killerin Sınıflandırılması.....	6
2.3 Kaolin Mineralleri.....	10
2.4 Halloysit	12
2.5 Dünyadaki ve Türkiye'deki Halloysit Yatakları	14
2.6 Halloysitin Termal İşlemden Kaynaklanan Deformasyonları Ve Değişikliklerine Yönelik Çalışmalar.....	16
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	41
3.1 Seçilen Materyal.....	42
3.2 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar.....	42
3.3 Isıl İşlemler	42
3.4 Enstrümantel Analiz Yöntemleri.....	44
3.4.1 Kimyasal Analiz (KA).....	44
3.4.2 X- ışınları Difraksiyonu (XRD).....	44
3.4.3 Termogravimetrik Analiz (TG) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	44
3.4.4 Azot Adsorpsiyon- Desorpsiyonu (N ₂ -AD).....	45
3.4.5 FTIR Spektroskopisi.....	45
3.4.6 Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS)	45
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	46
4.1. Isıl İşlem	46

4.2 Kimyasal Analiz (KA).....	46
4.3 X-ışınları Difraksiyonu (XRD).....	47
4.3.1 Halloysit- Metahalloysit dönüşümü.....	48
4.3.2 Halloysitin kristal yapısının sıcaklıkla değişimi.....	60
4.4 Termogravimetrik Analiz (TG) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	63
4.4.1 Dehidratasyon ve dehidroksilasyon kinetiği.....	74
4.4.2 Dehidroksilasyon termodinamiği.....	80
4.5 Azot Adsorpsiyon/Desorpsiyonu (N ₂ -AD).....	82
4.6 FTIR	96
4.7 Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS)	99
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	107
KAYNAKLAR	110
ÖZGEÇMİŞ.....	124

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	Özgöl yüzey alanı
Al	Alüminyum
BET	Brunauer-Emmett-Teller
c	BET denkleminde bir sabit
CPN	Kil-Polimer Nanokompozit
d(001)	Tabaka kalınlığı
dO	Dioktahedral (ikili düzgün sekizyüzlü)
DTA	Diferansiyel termal analiz
E [#]	Aktivasyon enerjisi
EDS	Enerji dağılım spektroskopisi
FTIR	Fourier transfor infrared spektroskopisi
H	Halloysit
HNT	Halloysit Nanotüp
k	Tepkime hız sabiti
K	Adsorpsiyon kinetik denge sabiti
KA	Kimyasal analiz
KD	Katyon değişimi
LOI	Kızdırma kaybı
M	Mullit
MH	Metahalloysit
n	Adsorpsiyon kapasitesi
n _m	Monomoleküler adsorpsiyon kapasitesi
N ₂ -AD	Azot adsorpsiyon/ desorpsiyonu
p	Denge basıncı
p ⁰	Doygun buhar basıncı
p/p ⁰	Bağıl denge basıncı
PS	Polistiren
r	Gözenek yarıçapı
R	Evrensel gaz sabiti
SAA	Spesifik Yüzey Alanı

SAED	Seçilmiş Alan Elektron Kırınımı
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
Si	Silisyum
TG	Termogravimetrik analiz
tO	Trioktahedral (üçlü düzgün sekizyüzlü)
TOT	Tetrahedron oktahedron tetrahedron
V	Özgöl gözenek hacmi
V_{mez}	Özgöl mezogözenek hacmi
XRD	X-ışınları difraksiyonu
λ	Dalga boyu
σ_{N_2}	Sıvı azotun yüzey gerilimi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Halloysit nanotüpün şeması ve kimyasal yapısı	3
Şekil 2.1 Dört yüzlü levha yapısının altıgen boşluklar sergilemesi.....	7
Şekil 2.2 Oktahedral tabakanın yapısı.....	8
Şekil 2.3 Dioktahedral filosilikatların iki kristal yapı tipi; a) 1:1 katman; b) 2:1 katman.....	9
Şekil 2.4 Hidratlanmış halloysit yapısının şematik çizimi (Murray 2000)	11
Şekil 2.5 a)Halloysit ve b)kaolinitin taranan elektron mikrografları (Murray 2000) ..	11
Şekil 2.6 Halloysitin (10Å) kristal yapısı.....	14
Şekil 2.7 30°C, 35°C, 40°C ve 50°C'de ısıtılma işlem görmüş Ca-doymuş Te Puke örnekleri için ve 40°C, 45°C, 55°C, 60°C ve 90°C'de ısıtılma işlem görmüş Ca-doymuş Opatiki örnekleri için elde edilen XRD desenlerinin bilgisayar hesaplamalarından uyarlanmış görüntüleri	20
Şekil 2.8 Dehidratasyon ile halloysit (10Å) partikülünün ideal morfolojik değişimi. Üstten kesit görünüm; altta ise, tüplerin iletilen görünümü	22
Şekil 3.1 Çalışmada kullanılan metodolojiyi gösteren akış şeması	41
Şekil 4.1 Doğal halloysite ait XRD deseni.....	47
Şekil 4.2 50°C de 0 dakika ısıtılan kuru halloysit örneğine ait XRD deseni	48
Şekil 4.3 50°C olana dek ısıtıldıktan sonra suda bekletilen halloysitin XRD deseni ..	49
Şekil 4.4 50°C de farklı sürelerle ısıtılan doğal halloysit örneklerine ilişkin XRD desenleri	50
Şekil 4.5 Sıcaklık 50°C olana dek farklı sürelerde ısıtılan örneklerin su içinde tutulduktan sonraki XRD desenleri.....	51
Şekil 4.6 Farklı sürelerle 80°C'de ısıtılan ve onların su içinde bekletilmesi ile elde edilen örneklerin XRD desenleri	52
Şekil 4.7 Sıcaklık 80°C'de sabit tutularak ısıtılma sırasında halloysit ve metahalloysit piklerinin süre ile değişimi	53
Şekil 4.8 Belli sürelerle 100°C'de ısıtılan ve onların suda bekletilen örneklerinin XRD desenleri	54

Şekil 4.9 Sıcaklık 100°C iken gerçekleşen dönüşüm sırasında halloysit ve metahalloysit karakteristik pik şiddetlerinin ısıtma süresi ile değişimi.....	55
Şekil 4.10 Sıcaklık 100°C’de sabit tutularak farklı sürelerde ısıtılan halloysit örneklerinin su içinde bekletildikten sonra çekilen XRD desenlerindeki karakteristik halloysit ve metahalloysit pik yüksekliklerinin ısıtma süresi ile değişimi	56
Şekil 4.11 120°C’de halloysit ve metahalloysit pik şiddetlerinin ısıtma süresi ile değişimi	57
Şekil 4.12 Sıcaklık 200 ve 300°C’de sabit tutularak yapılan ısıtma işlemleri sırasında halloysit ve metahalloysit karakteristik pik şiddetlerinin ısıtma süresi ile değişimi.....	58
Şekil 4.13 Halloysitin metahalloysite tümüyle dönüşme sürelerinin ısıtma sıcaklığı ile değişimi.....	59
Şekil 4.14 400-1200°C de 2 saat ısıtılan halloysit örneklerinin XRD deseni	60
Şekil 4.15 50-1100°C de 2 saat ısıtılan halloysitlerin arasından seçilen örneklerin XRD deseni	61
Şekil 4.16 Doğal halloysit örneğinin TG/DTA eğrisi	63
Şekil 4.17 200°C de 2 saat ısıtma işlemi görmüş halloysit örneğinin TG/DTA eğrisi	64
Şekil 4.18 300°C de 2 saat ısıtma işlemi görmüş halloysit örneğinin TG/DTA eğrisi	65
Şekil 4.19 400°C de 2 saat ısıtma işlemi görmüş halloysit örneğinin TG/DTA eğrisi	65
Şekil 4.20 500°C de 2 saat ısıtma işlemi görmüş halloysit örneğinin TG/DTA eğrisi	66
Şekil 4.21 600°C de 2 saat ısıtma işlemi görmüş halloysit örneğinin TG/DTA eğrisi	67
Şekil 4.22 700°C de 2 saat ısıtma işlemi görmüş halloysit örneğinin TG/DTA eğrisi	68
Şekil 4.23 800°C de 2 saat ısıtma işlemi görmüş halloysit örneğinin TG/DTA eğrisi	69
Şekil 4.24 900°C de 2 saat ısıtma işlemi görmüş halloysit örneğinin TG/DTA eğrisi	70
Şekil 4.25 1000°C de 2 saat ısıtma işlemi görmüş halloysit örneğinin TG/DTA eğrisi ..	71
Şekil 4.26 1100°C de 2 saat ısıtma işlemi görmüş halloysit örneğinin TG/DTA eğrisi ..	71
Şekil 4.27 Isıtma sıcaklığının artırılmasıyla halloysit mineralinin ekzotermik termal ayrışması için ısı akışındaki (h) değişim	73
Şekil 4.28 Halloysit mineraline ilişkin dehidratasyon kesrinin sıcaklıkla değişimi ..	76
Şekil 4.29 Halloysit mineraline ilişkin dehidratasyon derecesi (α) ve aktivasyon enerjisinin belirlenmesi için çizilen Coats-Redfern grafikleri.....	77

Şekil 4.30 Halloysite ilişkin dehidroksilasyon kesrinin sıcaklıkla değişimi.....	78
Şekil 4.31 Dehidroksilasyona ilişkin tepkime derecesi ve aktivasyon enerjisinin belirlenmesi için çizilen Coats-Redfern grafikleri.....	79
Şekil 4.32 Farklı sıcaklıklar için hesaplanan K sabitlerinin mutlak sıcaklığın tersine göre çizilen Van't Hoff doğrusu.....	80
Şekil 4.33 Doğal halloysit örneğinin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi.....	83
Şekil 4.34 Doğal halloysit örneğinin BET doğrusu	85
Şekil 4.35 200°C'de ısıtma işlem görmüş halloysit örneğinin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi	86
Şekil 4.36 200°C'de ısıtma işlem görmüş halloysit örneğinin BET doğrusu.....	87
Şekil 4.37 800°C'de ısıtma işlem görmüş halloysit örneğinin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi	88
Şekil 4.38 800°C'de ısıtma işlem görmüş halloysit örneğinin BET doğrusu	89
Şekil 4.39 1000°C'de ısıtma işlem görmüş halloysit örneğinin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi	90
Şekil 4.40 1000°C'de ısıtma işlem görmüş halloysit örneğinin BET doğrusu	91
Şekil 4.41 1100°C'de ısıtma işlem görmüş halloysit örneğinin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi	92
Şekil 4.42 1100°C'de ısıtma işlem görmüş halloysit örneğinin BET doğrusu.....	93
Şekil 4.43 Doğal ve ısıtma işlem görmüş halloysit örneklerinin özgül gözenek hacimlerinin sıcaklıkla değişim grafiği	94
Şekil 4.44 Doğal ve ısıtma işlem görmüş halloysit örneklerinin özgül yüzey alanlarının sıcaklıkla değişim grafiği.....	95
Şekil 4.45 Doğal halloysit örneğinin FTIR spektrumu	96
Şekil 4.46 600°C de 2 saat ısıtma işlem görmüş halloysit örneğinin FTIR spektrumu ..	97
Şekil 4.47 Doğal halloysit örneği ve çeşitli sıcaklıklarda 2 saat süreyle ısıtma işlem görmüş halloysit örneklerinin FTIR spektrumları	98
Şekil 4.48 Doğal halloysit örneğine ait SEM görüntüleri.....	100
Şekil 4.49 100°C' de 2 saat ısıtma olarak işlenmiş halloysit örneğine ait SEM görüntüsü	101
Şekil 4.50 300°C'de 2 saat ısıtma olarak işlenmiş halloysit örneğine ait SEM görüntüsü	102

Şekil 4.51 a)500°C’de b) 600°C’de 2 saat ısıtılarak işlenmiş halloysit örneklerinin SEM görüntüleri	103
Şekil 4.52 900°C’de 2 saat ısıtılarak işlenmiş halloysit örneğinin SEM görüntüsü	104
Şekil 4.53 1000°C’de 2 saat ısıtılarak işlenmiş halloysit örneğinin SEM görüntüsü	105
Şekil 4.54 Doğal halloysit örneğine ait EDS analizi sonuçları	106
Şekil 4.55 1000°C’de 2 saat ısıtılarak işlenmiş halloysit örneğine ait EDS analizi sonuçları	107



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Kil minerallerinin sınıflandırılması	10
Çizelge 2.2 Dünyadaki cevher yataklarından elde edilen ana halloysitlerin kimyasal analizleri	15
Çizelge 3.1 Halloysit örneklerine uygulanan ısıtma sıcaklıkları ve süreleri.....	43
Çizelge 4.1 Doğal halloysit örneğinin kimyasal analizi.....	46



1. GİRİŞ

Büyük ölçüde kil mineralleri yanında değişik oranlarda diğer mineralleri safsızlık olarak içeren kayalara kil denir. Ana kil minerali kaolinit grubundan olanlara kaolin, smektit grubundan olanlara ise bentonit denir. Kaolin ve smektit grubu mineraller sırayla iki ve üç katmanlı tabakalardan oluştuğu halde paligorskit ve sepiolit lifli yapıdaki kil mineralleridir.

Ateşin bulunmasından günümüze kadar insanoğlu tarafından kullanıldığı bilinen killeri en önemli endüstriyel hammaddeler arasında yer almaktadır. İnsanların, üzerinde ateş yakılan kil gibi bazı toprakların sertleştiğini öğrenmesiyle, değişik seramik kap ve tuğla gibi malzemeler yaptıkları arkeolojik kazılardan anlaşılmaktadır.

Kullanım alanlarını daha çok arttırabilmek amacıyla killere ısı işlem, hidrotermal işlem, asit aktivasyonu, baz aktivasyonu uygulanmakla birlikte bazı inorganik ve organik maddelerle işlenmektedir. Bu işlemler sırasında killerin kimyasal ve mineralojik yapılarında değişim meydana gelirken; aynı zamanda yüzey asitliği, yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek boyut dağılımı, katyon değiştirme kapasitesi, tane boyut dağılımı, ağartma ve katalitik etkinlik gibi fizikokimyasal özellikleri de değişmektedir (Parfitt ve Sign 1976, Barrer 1978, Sarıkaya vd. 2000, Önal vd. 2002, Pinnavaia 1983). Yapılan işlemlerle killerin ekonomik değerinin büyük ölçüde artması, daha kapsamlı bilimsel çalışmalara ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, kil yataklarının ayrıntılı bir şekilde incelenmesi, mineralojisinin ve fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi kullanım alanlarına göre zenginleştirilmesinin yanısıra yüzey özelliklerinin istenilen yönde değiştirilip, geliştirilebilmesi ve dehidratasyon-dehidroksilasyon kinetiğinin incelenmesi büyük bir önem taşımaktadır. Daha önce yapılmış olan çalışmalarda ısı işlem uygulanmış kil örneklerinin fizikokimyasal özellikleri belirlenmiştir (Sarıkaya vd. 2000, Noyan vd. 2006). Doğal, ısı işlem uygulanmış ve asitle aktiflenmiş kil örneklerinin termal bozunma kinetiklerini inceleyen çalışmalar yapılmıştır (Güler ve Sarier 1990, Tonbul

ve Yurdakoç 1997, Sarıkaya vd. 2000, Tonbul ve Yurdakoç 2001, Sarıkaya vd. 1987).

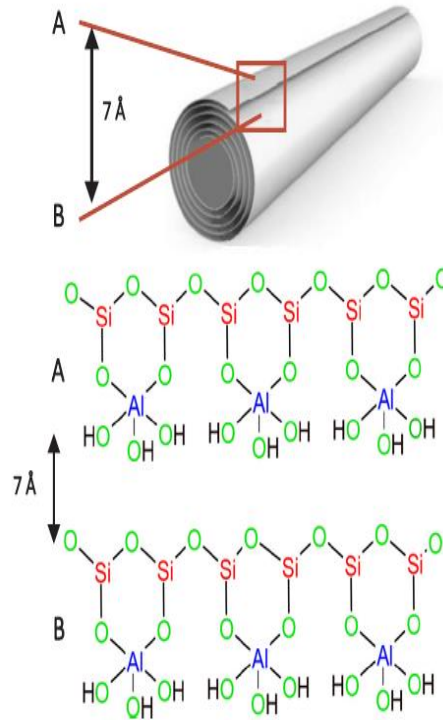
Seramik ve döküm endüstrileri yanısıra katalizör üretiminde yüksek sıcaklıklar söz konusu olduğundan ısıtım işlemi önemli bir yer tutmaktadır (Ambroise vd. 1987). Isıtım işlemi sıcaklığına bağlı olarak killerin; kimyasal ve mineralojik yapısının yanısıra dayanımı, şişme, plastiklik, kohezyon, bastırılabilirlik, tane boyutu, gözenek yapısı, yüzey asitliği, özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve kation değiştirme kapasitesi gibi bazı fizikokimyasal özellikleri de büyük ölçüde değişmektedir (Bradley ve Grim 1951, Brindley 1978, Mozas vd. 1980, Reichle 1985, Ceylan vd. 1993, Joshi vd. 1994, Sarıkaya vd. 2000). Sonuç olarak, killeri ısıtılınca çok yumuşamakta ve parçalanmadan şekil değiştirebilmektedir. Bundan dolayı elle veya aletle istenilen şekle sokulabilmektedir. Geniş yüzey alanlarından dolayı iyi adsorplama özelliği göstermektedir. Hidrofilik karakterde olduklarından suda çok çözünen polar ya da iyonik haldeki maddeler dışındaki organik moleküllere karşı gösterdikleri adsorpsiyon kapasiteleri çok düşüktür (Worral 1986).

Killer; kil mineralleri, kil dışı mineraller ve eser miktarda organik maddelerden oluşmaktadır. Kil mineralleri hidratlaşmış alüminyum veya magnezyum silikat olup tabakalı veya lifli yapıda olabilmektedir. Kil minerallerinin fizikokimyasal özellikleri, kristal yapısı ve kimyasal bileşimlerine bağlı olarak önemli farklılıklar göstermektedir (Özgüven 2011). Kristal ve kimyasal yapılarının farklı oluşu kil minerallerine farklı özellik ve kullanım alanları sağlamaktadır. Başlıca kullanım alanları: atık suların arıtılması, tuğla üretimi, kauçuk sanayi, ilaç ve yağ sanayi, gübre yapımı, seramik malzeme ve sabun yapımı, boya endüstrisi, berraklaştırma işlemleri olarak sıralanabilmektedir (Alemdar 2001, Worral 1986).

Kil mineralleri arasında önemli bir yere sahip olan ve sayısız kullanım alanı bulunan haloysitler ülkemizin değişik bölgelerinde bulunmaktadır. Haloysit, iki katmanlı tabakaların üst üste istiflenmesiyle oluşan kaolin grubu kil mineralleri arasında yer almaktadır. İki katmanlı tabakalar, silika dörtyüzlülerinden oluşan bir düzlem ile

alumina sekizyüzlülerinde oluşan bir düzlemin kovalent bağlarla birbirine tutunmasından oluşmaktadır. Bu nedenle, kaolin grubu mineraller 1:1 tabakalı olarak nitelendirilmektedir. Tabakalar arasında bulunan su zayıf bağlarla tutulduğundan, ısıtma işlem uygulandığında su uzaklaştırılmakta ve metahalloysit elde edilmektedir.

Halloysitin kimyasal yapısı $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir. Formülde belirtilen n değeri halloysit için $n=2(10\text{\AA})$ ve susuz yani metahalloysit için $n=0(7\text{\AA})$ olmaktadır (Brigatti vd. 2006) (Şekil 1.1). Halloysit, bir köşe paylaşım $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetrahedral tabaka ve bir kenar paylaşım $[\text{AlO}_3(\text{OH})_3]^{6-}$ oktahedral tabaka içeren iki katmanlı bir kristal yapı oluşturmaktadır. Bu iki tabakanın her biri, katmanlar arası su moleküllerinin bir tek tabakası ile ayrılmaktadır (Joussein vd. 2005). Doğal olarak oluşan biyoyumlu alüminosilikat mineralinin nanotüp yapısı, nispeten yüksek boy-çap oranı, yüzeyde düşük hidroksil grup yoğunluğu gibi özelliklerinin yanında, kolay elde edilebilir ve daha az maliyetli olmasıyla da karbon nanotüplere alternatif olarak kabul edilmektedir (Deng vd. 2008, Hanid vd. 2014).



Şekil 1.1 Halloysit nanotüpün şeması ve kimyasal yapısı (Kubala-Kukuś vd. 2019)

Kaolinit grubundan olan halloysit kristalleri iğnemsî bir yapıya sahipken, kaolinit tanecikleri levhamsî yapıya sahiptir. Bu durum, kaolinitin halloysite dönüşmesi esnasında kenarlarından kıvrılarak tüp şeklini almasından kaynaklanmaktadır (Mutlu, 2010). Silindirik tüplerin çapları 300 nm'den küçük, uzunlukları ise 50 µm'ye kadar çıkabilmektedir (Saklar vd. 2012).

Halloysitler, içerdikleri nanotüplerin içlerinin çoğunlukla boş olması nedeniyle ilaç, polimer, ileri seramik gibi değişik alanlarda araştırma konusu olmaktadır (Aguzzi vd. 2007, Ramirez vd. 2009). Halloysit mineralinin diğer kullanım alanları ise polimer ve plastik, elektronik parça, kontrollü ilaç salıcı, kozmetik, cilt koruyucu, katalizör ve katalizör yatağı, nanokompozit, seramik filtre ve adsorplayıcı üretimleri şeklinde sıralanabilmektedir (Rawtani ve Agrawal 2012, Kamble vd. 2012, Yuan vd. 2015).

Dünya'da Yeni Zelanda, Japonya, ABD, Fransa, Fas, Çin, Türkiye ve Filipinler gibi ülkelerde halloysit yatakları bulunmaktadır (Laçın ve Yenişol, 2006). Ülkemizdeki rezervler, çoğu Balıkesir ve Çanakkale'de bulunmak üzere, 50 bin ton civarındadır. Yılda yaklaşık olarak 3-4 bin ton çıkarılan halloysit başta İngiltere olmak üzere diğer ülkelere ihraç edilmektedir. Balıkesir ilinin Gönen ilçesi çevresinde Tabanköy, Ilıcaoba, Karasukabaklar, Şahbaz ve Turplu ocaklarında halloysit üretimi yapılmaktadır (MTA, 2011).

Ülkemizde rezervi bol ve önemli endüstriyel hammadde kaynaklarından biri olan halloysit mineralinin ekonomik olarak değerlendirilmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalarda ısıtma işlemi görmüş halloysit mineralinin deneysel sonuçların genellikle sözel olarak yorumlandığı görülmüş ancak sayısal olarak yeterli bilginin bulunmadığı gözlenmiştir. Bu nedenle bu çalışmada, Balıkesir ilinin Turplu yöresinden alınan halloysit örneğinin ısıtma işlemi ile bazı fizikokimyasal özelliklerindeki değişimlerin belirlenerek uygulanan sıcaklıkla değişimlerinin kinetik ve termodinamik olarak incelenmesi ve böylece literatürde halloysit mineraline ait boşlukların doldurulması amaçlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Kil ve Kil Mineralleri

Kil, antik çağlardan günümüze insanlar tarafından bilinen ve porselen, tuğla, fayans ve sıhhi tesisat gibi birçok seramik türünün yanı sıra plastik, boya, kağıt, kauçuk ve kozmetiklerin temel bir bileşeni olarak modern yaşamda kullanılan vazgeçilmez bir hammaddedir. Kil, kirleticisi değil ve arındırıcı bir ajan olarak kullanılabilir. Nanokompozit malzemeler oluşturan polimer fazda nanometre büyüklüğünde parçacıkların dağılma potansiyeli, bazı killerin yakın gelecek için büyük önem taşıyan üstün özelliklerindendir (Bergaya ve Lagaly 2013).

Killer ve kil mineralleri yüzün üzerinde belgelenmiş endüstriyel uygulaması olan çok önemli minerallerdir. Killer, seramik üretiminin yanı sıra tarımsal, mühendislik ve inşaat uygulamaları ve diğer bazı uygulamalarda kullanılmaktadır. Mineral türlerine ve kimyasal bileşimlerine bağlı şaşırtıcı özelliklere sahip olan killer önemli hammaddelerdir. Yapısı ve bileşimi dışında, bir kilin özelliklerini ve uygulamalarını belirlemede önemli olan başka etkenler de bulunmaktadır. Kil dışı mineraller, organik maddeler ve değişebilen katyonlar bu etkenlere yol açmaktadır (Grim 1950, Sarıkaya vd. 1987).

Farklı renk, görünüm, mineroloji ve bileşime sahip olan killer ayırtedici özelliklere sahiptir. Bu farklılıklar onların değişik alanlarda kullanılmasına yol açmaktadır (Baykal 2007). Kil mineralleri hidratlaşmış hidroksi alüminyum silikatlardır. Kil minerallerinin bazılarında alüminyumun yerini demir ve magnezyum almaktadır. Bazılarında değişebilen alkali ve toprak alkali metal iyonları bulunmaktadır. Kil mineralleri, kaolin, smektit, paligorskit-sepiolit, illit, klorit ve karışık katmanlı gruplara ayrılmaktadır. Bu minerallerin özellikleri, yapıları ve bileşimleri birbirinden farklıdır. Fiziksel özelliklerin değerlendirilmesi için killerde bulunan kil minerallerinin ne olduğu belirlenmelidir (Murray 2000). Bir örnekte bulunan kil

minerallerini nitel ve nicel olarak belirlemek için değişik fizikokimyasal yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemlerden bazıları; X-ışını kırınımı, elektron mikroskopi, kızılötesi spektroskopi, adsorpsiyon, iyon değişimi ve termal analiz olarak sıralanabilir (Murray 2007).

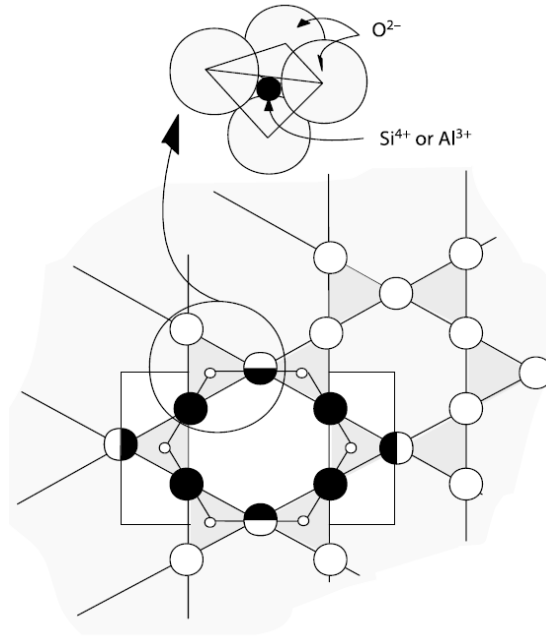
Killerin fizikokimyasal özellikleri, minerolojisi ve minerallerin kimyasal bileşimi yanısıra işlenme yöntemlerine bağlı olarak değişmektedir. Aynı yapı taşlarından oluşmasına karşın kil minerallerinin fizikokimyasal özellikleri birbirinden çok farklıdır. Killer içinde bulunan başlıca kil dışı mineraller; kuars, feldispat, mika, kalsit, dolomit, opal CT ile ilmenit, rutil, boksit, anataz, lökoksen, turmalin, zirkon, götit, hematit, manyetit, granat, florensit, apatit, andaluzit ve barit olarak sıralanabilir. Bu minerallerin türü ve miktarı killerin ekonomik değerine etki etmektedir. Killerin mineralojik ve kimyasal bileşimi beyazdan kahverengiye kadar çok farklı renk ve tonda olmalarına sebep olmaktadır (Murray 2007, Sarıkaya vd. 1987).

2.2 Killerin Sınılandırılması

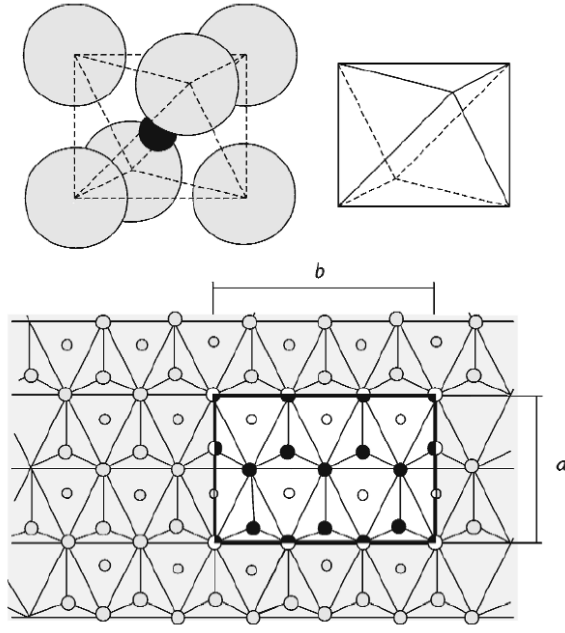
Genel olarak tüm filosilikatların (kil minerallerinin) düşük ve yüksek sıcaklık türleri, (001) yüzüne paralel üst üste yerleştirilmiş atom düzlemlerinden oluşmaktadır. Bu nedenle, kristal yapılarını tanımlamanın bir yolu, bu düzlemlerin her birinin katyonlar ve anyonlar tarafından nasıl dizilim gösterdiği ve birbirlerine nasıl bağlandıklarını belirlemektir. Atom düzlemlerinin uzamsal organizasyonunun ilk seviyesi iki anyon düzlemi arasına sıkıştırılmış bir katyon düzlemini ifade eden "tabaka", ikinci seviyesi "katman" olarak adlandırılan tabakaların birleşimi ve üçüncü seviyesi ise, katmanın nasıl yığıldığı ve "kristalitler" oluşturmak için nasıl birbirine bağlandıklarıdır. Kil mineralleri (filosilikatlar) oksijen anyonlarının çeşitli katyonlarla koordinasyonları olan iki tip tabaka yapısının (tetrahedral ve oktahedral) bileşiminden oluşmaktadır (Velde ve Meunier 2008).

Tetrahedral tabakalarda yapı, 4 köşeden 3'ü paylaşarak birbirine bağlanan SiO_4^{4-} veya AlO_4^{6-} tetrahedradan oluşmaktadır ve üç bazal oksijen, dördüncüsü bağlayıcı oksijendir. Bazal O^{2-} anyonlarının her biri bir Si^{4+} - Si^{4+} veya Si^{4+} - Al^{3+} katyon çifti ile bağlanmaktadır. Bir oksijeni paylaşan Al^{3+} - Al^{3+} katyon çifti hariç tutulmaktadır (Löwenstein kuralı). Bazal oksijenler, altıgen boşluklar sergileyen iki boyutlu bir kafes oluşturmaktadır (Şekil 2.1).

Oktahedral tabakalarda ise iyon yarıçaplarına göre, Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} veya Mg^{2+} katyonları, O^{2-} veya OH^- anyonlarına bağlandıklarında 6 kat koordinasyon göstermektedir. Böylece yapı, merkezi katyon tarafından işgal edilen oktahedral tarafından oluşturulmaktadır. Oktahedral, 6 köşesini paylaşarak birbirine bağlanmaktadır. Bu, her anyonun trioktahedral tipte üç katyona bağlandığı anlamına gelmektedir. Dioktahedral tipte iki katyona bağlanmakta, böylece üçüncü bölge boş kalmaktadır. Bu bağlar, düzgün sekiz yüzlülerin altıgen simetriye sahip bir kafes oluşturduğu sürekli bir tabakanın çerçevesini oluşturmaktadır. Birim hücrenin boyutları (Şekil 2.2) katyona bağlıdır.

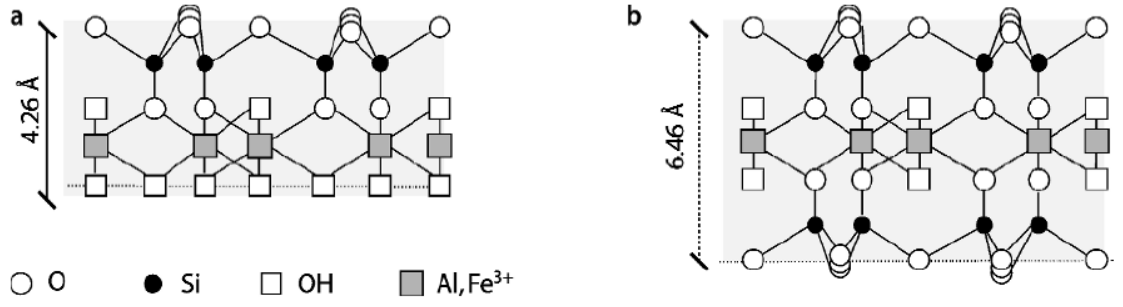


Şekil 2.1 Dört yüzlü levha yapısının altıgen boşluklar sergilemesi (Velde ve Meunier 2008)



Şekil 2.2 Oktahedral tabakanın yapısı (Velde ve Meunier 2008)

Tüm kil minerallerinin kristal yapısı iki tip katmana dayanmaktadır. Bir tetrahedral tabakanın bir oktahedral tabakaya bağlanması (Şekil 2.3a) olan 1:1 ve bir oktahedral tabakanın sıkıştırıldığı ve iki dört yüzlü tabaka arasında kovalent olarak koordine edildiği 2:1 (Şekil 2.3b) katman türüdür. Her iki tip de ditrigonal simetri sergilemekte, bu da atomik konumların; dikey eksen boyunca boşlukta dengelenen diğerine benzer tipte bir katman oluşturduğu anlamına gelmektedir. Deformasyonlar dioktahedral katmanlarda önemli, trioktahedral katmanlarda ise önemsizdir. Bu noktada birim hücreyi tanımlamak önemlidir. Bir birim hücre, kristalin hem kimyasal bileşimini (birim formülü) hem de simetri elemanlarını içermektedir. Katman kalınlığının farklılığından dolayı, 1:1 ve 2:1 tiplerinden oluşan kristallerin varlığı, X-ışını kırınımı kullanılarak kolayca tespit edilmektedir.



Şekil 2.3 Dioktahedral filosilikatların iki kristal yapı tipi; a) 1:1 katman; b) 2:1 katman (Velde ve Meunier 2008)

İki katmanlı 1:1 dioktahedral kil mineralinin (örneğin kaolinit) birim hücresi, Al³⁺ katyonları tarafından doldurulurken 4 oktahedral bölge içerir ve altı olası bölgeden ikisi boştur (Şekil 2.3a). Örneğin yüksek sıcaklık minerali lizarditin trioktahedral tabakasındaki altı bölgenin tamamı Mg²⁺ katyonları tarafından doldurulmuş olup birim formülü Si₄O₁₀Mg₆(OH)₈'dir. Oksijen anyon çerçevesinin negatif yükü, tetrahedral ve oktahedral katyonların pozitif yükü ile dengelenmektedir.

Üç katmanlı tabakanın bir örneği olan 2:1 yapısı ise yüksek sıcaklık minerali olan pirofilitinde görülebilir. Bu yapıda, oktahedral bir katyon tabakası ile koordine edilmiş iki tetrahedral katyon tabakası bulunmaktadır (Şekil 2.3b). 2:1 dioktahedral kil mineralinin birim hücresi [Si₈O₂₀Al₄(OH)₄] 'tür. Oktahedral katmanda altı olası iki boş katyon bölgesinin varlığı ile karakterize edilmektedir. Üç yüzlü katmanlar daha az boşluğa sahip olduğundan, oktahedral ve tetrahedral tabakaların deformasyonları sınırlıdır. Yüksek sıcaklıkta talk minerali bu duruma tipik bir örnektir ve birim formülü ise [Si₈O₂₀Mg₆(OH)₄] 'tür.

Tetrahedral ve oktahedral tabakaların farklı birleşimleri farklı kil mineral yapılarının oluşmasına sebep olurlar. Önemli kil mineralleri arasında kaolinit, talk, profilit, simektit, vermikülit, klorit, halloysit ve mika en yaygın kil mineralleri olarak bilinmektedir. Bu kil mineralleri çevresel iyileştirmelerde oldukça sık kullanılmaktadır. Yüksek yüzey alanına sahip olmaları ve tabaka yüklerinin büyük olması kil minerallerinin adsorpsiyon işlemlerinde kullanılmalarına neden olan en

önemli etkenlerdendir. Kil minerallerinin tabaka türlerine göre sınıflandırılması Çizelge 2.1’de verilmiştir.

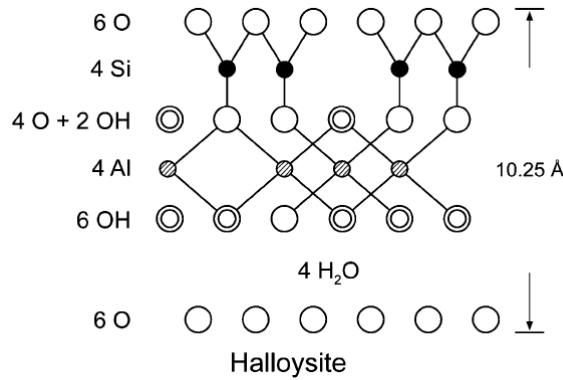
Çizelge 2.1 Kil minerallerinin sınıflandırılması (Eslinger ve Pevear 1988, Karakaya 2006)

Tabaka türü	Tabaka yükü	Grup adı	Alt grup adı (Oktahedral durum)	Türler
1:1	z~0	Serpentin-Kaolin	Serpentinler (tO) Kaolinler (dO)	Krizotil, antigorit, lizardit Kaolinit, dikit, nakrit, halloysit
	z~0	Talk- Profillit	Talk (tO) Profillit (dO)	Talk Profillit
	z~0,2-0,6	Simektit	Simektit (tO) Simektit (dO)	Saponit, hektorit Montmorillonit, bidellit, nontronit
	z~0,2-0,6	Vermikülit	Vermikülit (tO) Vermikülit (dO)	Vermikülit Vermikülit
2:1	0,6<z<0,9	İllit	İllit (tO) İllit (dO)	- İllit, glokonit
	z~1,0 z~2,0	Mika Kırılğan Mika	Mika (tO) Mika (dO) Kırılğan Mika (dO)	Biyotit, flogopit, lepidolit Muskovit, paragonit Margarit
	z~değişken	Klorit	Klorit (tO-tO) Klorit (dO-dO) Klorit (dO-tO) Klorit (tO-dO)	Fe ²⁺ , Mg, Mn, Ni bileşimliler Donbasit Sudoyit, kokeyit (Li) Tür bilinmiyor
	z~değişken	Sepiolit- Paligorskit	Sepiolit (tO) Paligorskit (dO)	Sepiolit Paligorskit

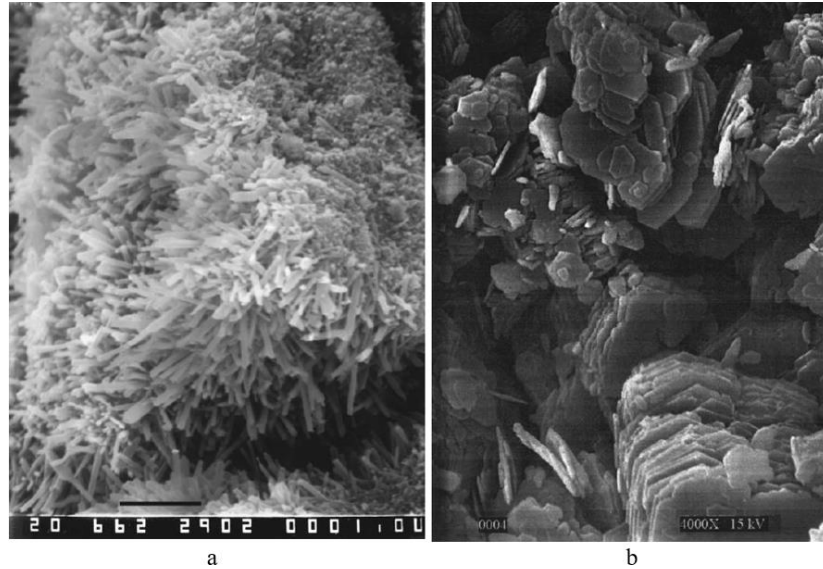
2.3 Kaolin Mineralleri

Kaolinit, dikit, nakrit ve halloysit minerallerini içeren temel kaolin kilinin yapısı, tek bir dört yüzlü tabaka ve tek bir oktahedral tabakadan oluşan bir katmandır. Bu iki tabaka, silika tetrahedronların uçlarının oktahedral tabaka ile bir birim oluşturmak üzere birleşmektedir. Silika tetrahedronların tüm oksijenleri aynı yönü göstermektedir. Böylece yükleri dengelemek için mevcut olabilecek bu oksijen veya hidroksiller, tetrahedral tabakadaki silikatlar ve oktahedral tabakadaki alüminyum

tarafından paylaşılmaktadır. Kaolin minerallerindeki farklılıklar, birim katmanların üst üste istiflenme biçiminden kaynaklanmaktadır. Kaolin minerallerinden halloysit ise katmanlar arasında bir su molekülü tabakası bulunan hidratlı ve dehidrat (susuz) olmak üzere iki şekilde oluşmaktadır. Susuz formu metahalloysit diye de adlandırılmaktadır. Hidratlı formun bazal aralığı $10\text{\AA}$ (Şekil 2.4) ve susuz formun ise $7,2\text{\AA}$ 'dır. Halloysit uzamış tüpler şeklinde (Şekil 2.5a), kaolinitin ise altıgen plakalar ve yığınlar şeklindedir (Şekil 2.5b) (Murray 2000).



Şekil 2.4 Hidratlanmış halloysit yapısının şematik çizimi (Murray 2000)



Şekil 2.5 a) Halloysit ve b) kaolinitin taranan elektron mikrografları (Murray 2000)

2.4 Halloysit

Halloysit ve kaolinit 1:1 katmanlı olup aynı kimyasal bileşime sahiptir. Bununla birlikte halloysit, su moleküllerinin ara tabakalara yerleşmesi açısından farklılık göstermektedir. Çoğu zaman halloysit tabakaları, silindirler halinde yuvarlanma özelliğine sahiptir. Bu iki mineral genellikle volkanik küller üzerinde gelişen topraklarda veya tropikal topraklarda bulunmaktadır. Halloysit, sıvıların yüksek iyonik konsantrasyona sahip olduğu ortamlarda, düzensizliği destekleyen koşullar ve hızlı büyümenin olduğu ortamlarda oluşmaktadır (Giese 1988).

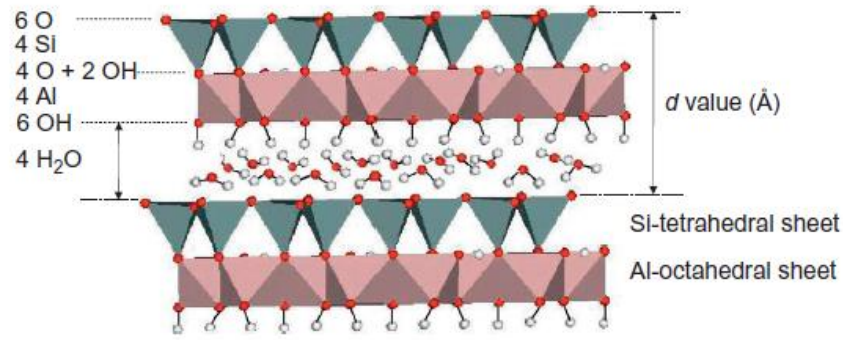
Halloysitler, çeşitli parçacık şekillerinde ve hidrasyon durumlarında meydana gelen, toprakta ve aşınmış kayalarda bulunabilen kil mineralleridir. Halloysitin ana kullanımı 1990'lı yıllarda ince duvarlı porselen gibi seramik uygulamaları üzerinde yoğunlaşmıştır. Halloysitin popülerliği, karbon nanotüpler gibi sentezlenmiş nanomateriyallerin maliyetinden çok düşük bir maliyetle doğal silindirik malzeme sunan halloysit nanotüplerden gelmektedir (Joussein 2016).

"Halloysite" adı Berthier (1826) tarafından Liege, Belçika'dan alınan bir örnekte tanımlanan boru şeklindeki bir minerali inceleyen kaşif Omalius d'Halloy'u onurlandırmak için kullanılmıştır. 19. yüzyılda bu malzeme başlangıç olarak daha yüksek su oranına bağlı olarak kaolinitten ayırt edilmiştir. Özellikle, halloysitin kaolinitten ayırt edilmesi için halloysitin karakteristik özelliğinden ve katmanları arasındaki suyun interkalasyonu veya interkalasyon geçmişinden faydalanılmaktadır (Joussein 2016). Hart vd. (2002), "kaolinit" adının düz parçacık morfolojisine sahip 1:1 dioktahedral kil mineralleri için kullanılmasını ve "halloysit" adının ise taneciklerin silindirik veya tübüler olduğunda kullanılmasını önermişlerdir.

Halloysit terminolojisi ve kil mineralinin farklı formları arasındaki ayrım konusunda literatürde çok sayıda tartışma olmuştur. Halloysit mineralleri için "halloysit", "metahalloysit", "hidratlı halloysit", "endellit", "embriyonik halloysit" ve "proto-halloysit" gibi farklı terimler kullanılmıştır. 1930'lardan önce, farklı formlar tek bir

mineral olarak kabul edilmiş ve basitçe "halloysit" olarak adlandırılmışken 1935'ten bugüne bu terimler üzerinde önemli anlaşmazlıklar ortaya çıkmıştır. Örneğin, tamamen hidratlanmış halloysite Mehmel (1935) tarafından "halloysit", Hendricks (1938) tarafından "hidratlı halloysit" ve Alexander vd. (1943) ve Faust (1955) tarafından "endellit" olarak adlandırılmıştır. Mehmel (1935) susuz evreye "metahalloysit" adını verirken, Alexander vd. (1943) tarafından "halloysit" olarak adlandırılmıştır. Bu nedenle literatürde, farklı halloysite formlarının ne olarak adlandırılacağı konusunda uzun süredir devam eden bir anlaşmazlık söz konusudur. Halloysit mineralleri için; hidrasyon durumu, partikül morfolojisi (yassı ve tübüler), kristal düzeninin derecesi veya çevresel oluşum koşullarının yanında tüm bu faktörler arasındaki ilişkiler ile ilgili olarak alternatif sınıflandırma şemaları oluşturulmuştur (Bates vd. 1950, Nagasawa ve Miyazaki 1976, Wada ve Kakuto 1985, Noro 1986, Bailey 1990, Ziegler vd. 2003, West vd. 2004, Inoue vd. 2012).

MacEwan (1947) ve Churchman ve Carr (1975), hidratlanmış ve susuz hale getirilmiş halloysit formlarının, hidrasyon derecelerinde farklılık gösteren bir serinin son üyeleri olduğunu öne sürmüş ve d_{001} değeri $10\text{\AA}$ olan malzeme için "halloysit" ve $7\text{\AA}$ değerine sahip susuz forma ise "metahalloysit" adını önermişlerdir. Son olarak, 1975'de Mexico City'deki 5. ICC toplantısında AIPEA'nın Terminoloji Komitesi (Association internationale pour l'Etude des Argiles) tarafından onaylanan asıl terminoloji, daha önce Brindley (1961) tarafından önerilen hidrasyon durumuna dayanan terminoloji olduğu belirtilmiştir. Brindley (1961) tarafından önerilen halloysitin yapısı Şekil 2.6'da verilmiştir. Kabul gören bu adlandırma daha sonra Brindley ve Pedro (1976) tarafından yayınlanmış ve "Endelit" teriminin kullanılmaması gerektiği belirtilmiştir. Bununla birlikte, 'embriyonik halloysit' veya 'proto-halloysit' terimi (örneğin, Wada ve Kakuto 1985, Farmer vd. 1991) kalmış, ancak çok küçük bir parçacık boyutundaki ($10\text{\AA}$) bir halloysit yapısına sahip kötü sıralı malzemeleri belirtmek için kullanılmıştır. Bu adlandırma 1:1–2:1 karışık katmanlı kil minerallerine atfedilmiştir (Delvaux vd. 1992).



Şekil 2.6 Halloysitin (10Å) kristal yapısı (Joussein 2016)

Daha yakın zamanlardaki bazı yayınlarda HNT ("halloysit nanotüp" anlamına gelen) gibi yeni kısaltmalar bulunabilmektedir. Bu isim, nano ölçekli lümenler, yüksek uzunluk-çap oranı, silika yüzeyindeki düşük hidroksil grubu yoğunluğu ve diğer faktörler gibi halloysitin belirli özelliklerinden kaynaklanmaktadır (Joussein 2016).

2.5 Dünyadaki ve Türkiye'deki Halloysit Yatakları

Halloysit dünya çapında yaygın olarak bulunmaktadır. Halloysit dünyanın her yerinde bulunsa bile kaolinit cevheri yatakları ile karşılaştırıldığında, yüksek saflıktaki ve ekonomik açıdan önemli olan halloysit yatakları nispeten daha az bulunmaktadır. Halloysit yatakları klasik olarak kaolinit yataklarının yakınında yer almaktadır. Yeni Zelanda'nın Northland Bölgesi'nden Matauri Körfezi ve Amerika Birleşik Devletleri'nde Utah'daki Tintic bölgesinde bulunan dünyanın en büyük iki yatağı dışında halloysit klasik olarak bozunmuş bir kayadaki damardan veya cepten seçimli madencilik ile çıkarılmaktadır (Joussein 2016). Dünyadaki cevher yataklarından elde edilen ana halloysitlerin kimyasal analizleri Çizelge 2.2'de listelenmiştir.

Çizelge 2.2 Dünyadaki cevher yataklarından elde edilen ana halloysitlerin kimyasal analizleri

ÜLKELER	YENİ ZELANDA	ABD	AVUSTRALYA	ÇİN	POLONYA	TÜRKİYE
SiO ₂	50,40	43,50	44,96	48,00	43,30	46,00
Al ₂ O ₃	35,50	38,80	37,57	38,00	34,50	37,01
Fe ₂ O ₃	0,25	0,33	1,21	0,29	2,60	0,70
MgO	Eser miktarda	0,12	0,19	0,30	0,08	0,45
Na ₂ O	Eser miktarda	0,07	0,09	0,10	0,19	0,10
K ₂ O	Eser miktarda	0,07	0,31	1,71	0,05	0,30
CaO	Eser miktarda	0,26	0,28	0,16	0,26	0,15
TiO ₂	0,05	0,02	0,15	0,02	1,18	0,30
MnO	0,01	0,01	0,01	Eser miktarda	Eser miktarda	Eser miktarda
P ₂ O ₅	0,06	0,83	0,01	Belirlenemedi	0,05	Belirlenemedi
SO ₃	0,06	0,26	0,63	Belirlenemedi	Belirlenemedi	Belirlenemedi
LOI	13,80	15,70	14,53	12,40	15,39	15,00
Halloysit (%)	96	84	95	79	70-80	95
Kayaç Minerali	Kuars, Kristobalit, Anataz	Kaolinit, Kuars, Gipsit, Alunit	Kuars, Anataz, Alunit, Fe oksidaz	Mikah mineraller, Kuars, Anataz	Kuars, Anataz	Kuars, Anataz, Alunit, Feldspat
Morfoloji	Katmanlı ve tübüler	Tübüler	Tübüler	Katmanlı ve Tübüler	Katmanlı ve Tübüler	Tübüler
KDK	2,5	2,1	18,8	Belirlenemedi	9,1	4,2
BET (m ² /g)	22,1	57,3	74,6	Belirlenemedi	Belirlenemedi	72,2

Türkiye’de Esan Eczacıbaşı, Balıkesir, Çanakkale ve İzmir’in kuzeyinde yer alan Biga Yarımadasında kaolin ve halloysit madenleri bulunmaktadır. Jeotermal akışkanlar tarafından neojen alkali volkanik lav ve piroklastik yatakların hidrotermal değişimi nedeniyle yüksek dereceli halloysit üretilmektedir (Ece vd. 2008, 2013). Türkiye’deki halloysit yatakları nispeten saf olup dünyadaki en önemli yataklar arasındadır (Yörükoğlu ve Delibaş 2012). Bazı yataklarda alunit varlığı etkili olmakla birlikte halloysit daha fazla boru formuna sahiptir (Ece vd. 2008, 2013). Saklar vd. (2012) yaklaşık 5 mm uzunluğundaki bazı halloysit tüplerinin Kuzeybatı Anadolu’da Taban bölgesindeki yüksek kaliteli yataklarda bulunduğunu ortaya koymuşlardır. Ece vd. (2008), Balıkesir bölgesindeki halloysit rezervlerinin yaklaşık 50.000 ton olduğunu belirtmişlerdir.

Nanobilim ve nanoteknolojideki son gelişmeler, bilimde ve malzeme mühendisliğinde bir dizi temel ve uygulanabilir yeni sınırlar açmıştır. Eşsiz kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip doğal kaynaklardan oluşan gelişmiş kompozit malzemeler bazı üstün sonuçlar göstermiştir. Bu gelişme, tübüler morfolojisi nedeniyle halloysit bazlı nanokompozit malzemeler için de geçerlidir. Halloysit, birçok ülkede oldukça bol miktarda bulunmakta ve düşük bir maliyetle kolayca üretilmektedir. Bu nedenle halloysit bazlı malzemeler; kauçuk dolgu maddeleri, antibakteriyel, katalitik, optik, elektrik, manyetik ve enerji depolama uygulamalarında kullanılmaktadır. Ayrıca, halloysit, çimentoların ve polimerlerin mekanik özelliklerini iyileştirmek için de kullanılmaktadır. Bu uygulamaların çoğu, halloysitin boyutu, şekli, lümen hacmi ve temel bileşimi ile ilişkilidir (Delvaux vd. 1992; Yuan vd. 2012). Örneğin, halloysit, antikorozyon ajanların, herbisitlerin ve fungusitlerin yakalanması ve serbest bırakılması için uygun bir maddedir (Lvov vd. 2008). Metal, metal oksit ve metalokompleksler gibi maddeler, halloysitin dış yüzeylerine kolaylıkla bağlanabilmektedir.

2.6 Halloysitin Termal İşlemden Kaynaklanan Deformasyonları Ve Değişikliklerine Yönelik Çalışmalar

Mikroskopik ve spektroskopik tekniklerdeki gelişmeler ile malzemelerde meydana gelen yapısal değişikliklerin ve faz dönüşümlerinin ayrıntılı gözlemini ve karakterizasyonunu 20. yüzyılın ilk yarısından sonra killere uygulanan termal etkinin anlaşılmasını mümkün kılmıştır. O zamandan itibaren, sadece çeşitli seramik ürünler üretme mekanizmaları üzerinde değil, aynı zamanda kil minerallerinin termal davranışları üzerinde de çok sayıda çalışma yapılmıştır (Bradley ve Grim 1951). Montmorillonit (Brown vd. 1987, Sarıkaya vd. 2000) ve paligorskite (Hayashi vd. 1969, Cases vd. 1991) gibi geniş endüstriyel uygulamaları olan kil minerallerinin yanı sıra bu kil minerallerinin bileşimi, yapısı ve fizikokimyasal özelliklerinde ısıya bağlı değişiklikler de araştırılmıştır (Noyan vd. 2006). Özellikle kaolinitin termal davranışları, yüzyıllar boyunca seramik üretimindeki önemi nedeniyle araştırmacılar arasında oldukça ilgi görmüştür (Finlay 2010).

Brindley ve Nakahira (1959) ham madde olarak kaolinit ve ilgili mineralleri kullanarak seramik üretiminde en kritik süreçlerden biri olan kaolinit-mullite reaksiyon dizisine yönelik çalışmalarıyla birlikte kaolinitin kalsinasyonu üzerine kapsamlı çalışmalar yürütülmüştür. Bu reaksiyon dizisindeki kaolinit-metakaolinit dönüşümü gibi bazı ara süreçler de puzolanik çimento veya ilgili malzemeler üzerinde çalışan araştırmacılardan büyük ilgi görmüştür (Kakalia vd. 2001). Kaolinitte dehidroksilasyon gibi termal etkiyle gerçekleşen mineral faz dönüşüm süreçleri kapsamlı bir şekilde araştırılmış (Rocha ve Klinowski 1990) ve kaolinit-mullit reaksiyonunun ara ve son denge durumları, kızılötesi spektroskopi (Percival vd. 1974, Vassallo vd. 1992, Frost ve Vassallo 1996), MAS NMR (Brown vd. 1985, Mackenzie vd. 1985, Rocha ve Klinowski 1990), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) (Bergaya vd. 1996, Lee vd. 1999), elektron paramanyetik rezonans (Djemai vd. 2001), X-ışını kırınımı ve termal analiz (Dion vd. 1998, Kristof vd. 1998, 2002) dahil olmak üzere çeşitli yöntemlerle iyi bir şekilde tanımlanmıştır. Bu çalışmaların temelinde, kaolinitin kalsinasyonu için tüm proses ana hatlarıyla verilmiştir. Smith vd. (1993) tarafından özetlendiği gibi, bu işlem başlangıçta 600°C ile 850°C arasında dehidroksilasyonu içermektedir. Burada OH gruplarının çoğu kaybedilmekte ve orijinal olarak oktahedral alüminyumun koordinasyonunun azalmasına yol açmaktadır. Bu aşamada oluşan metakaolinit, X-ışını desenlerinden amorf olduğu anlaşılmaktadır (Bergaya vd. 1996). Yaklaşık 980-1000°C'de büyük bir ekzotermik olayın, son hidroksillerin uzaklaştırılması ve ardından alüminadan zengin farklı bir fazın oluşmasıyla tetiklendiği düşünülmektedir. Yüksek sıcaklıkta kalsinasyon (yaklaşık 1400°C'de) nihai denge ürünlerini vermektedir. Uzun zamandır kaolinitin hidratlanmış bir polimorfu olduğu bilinmesine rağmen, halloysitin ısıl işlemde kaynaklanan deformasyonlarına ve dönüşümlerine çok daha az ilgi gösterilmiştir. Halloysitin termal davranışlarının genel olarak kaolinite benzer olduğu kabul edilmiştir (Smith vd. 1993, Yuan vd. 2012). Bununla birlikte, halloysitin ısıtma altındaki davranışı kaolinitinkiyle aynı değildir. Çünkü bileşim, doku ve morfolojideki farklılıklar termal davranışlarında önemli farklılıklara yol açmaktadır. Bileşim, morfoloji ve dokudaki bu farklılıklar aşağıda verilmiştir.

1. *Katmanlar arası suyun varlığı:* Halloysitin ($10\text{\AA}$), ısıtılmasıyla ara katman suyu dehidratasyonuna uğrar, ancak kaolinit öyle değildir. Çünkü kaolinit ara katman suyu içermemektedir. Bu nedenle, halloysitteki ara katman su moleküllerinin belirli interkalasyon testlerine tepkisi, halloysitleri diğer kaolin minerallerinden ayırt etmek için kullanılmıştır (Churchman ve Theng 1984, Theng vd. 1984, Churchman 1990, Hillier ve Ryan 2002).

2. *Morfoloji:* Halloysit, aslında gözeneksiz olan kaolinitin levha benzeri yapısının aksine, tek boyutlu mezoporoziteli boru şeklinde bir morfolojiye sahiptir. Bu morfolojik farklılık, halloysitin kalsinasyonu üzerine spesifik yüzey alanı ve gözeneklilik gibi dokusal özelliklerde önemli farklılıklara yol açabilmektedir.

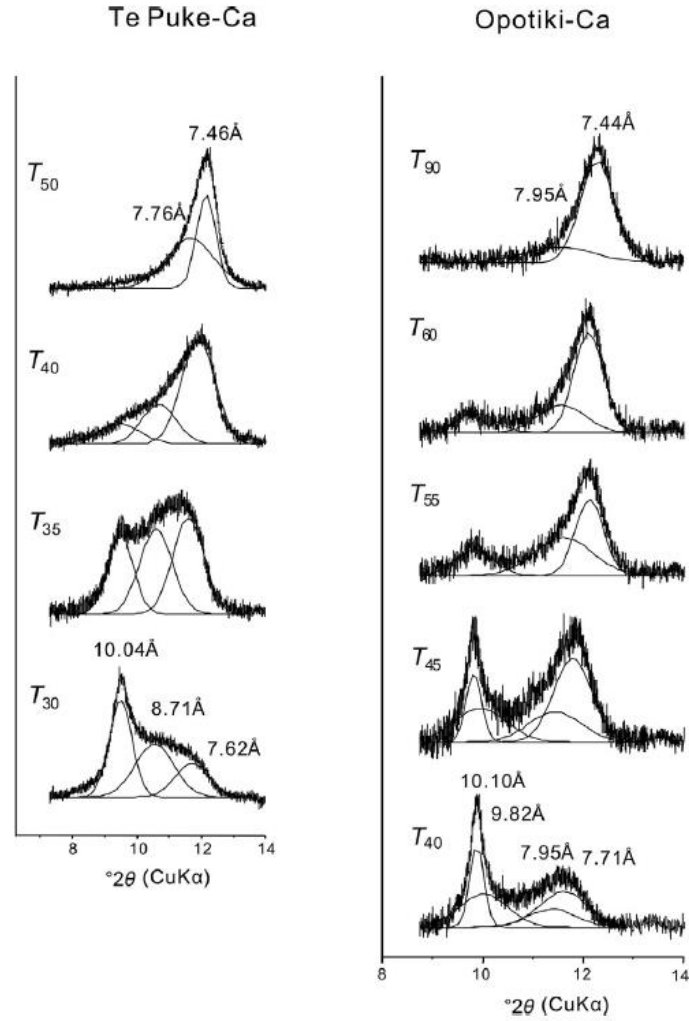
3. *Tane boyutu:* Kaolinitin parçacık boyutu normalde boru şeklindeki halloysitinkinden onlarca veya yüzlerce kat daha büyüktür. Bu fark, dehidroksilasyon ve faz dönüşümleri sırasında kaolinit ve halloysit arasındaki termal davranışlarda bazı gözle görülür farklılıklara neden olabilmektedir. (Okada vd. 1986, Brindley ve Lemaitre 1987, Sonuparlak vd. 1987).

Halloysit ($10\text{\AA}$) içinde ara katman suyunun varlığı, halloysit ($10\text{\AA}$) ve halloysit ($7\text{\AA}$) arasında d001 değerinde yaklaşık $3\text{\AA}$ farkla sonuçlanmaktadır. Bu fark, su moleküllerinin tek katmanının kalınlığını temsil etmektedir. Bu nedenle, halloysitin ($10\text{\AA}$) dehidratasyonu yani ara katman su kaybıyla ($10\text{\AA}$) halloysitten ($7\text{\AA}$) halloysite dönüşümü XRD desenlerindeki d001 değişiklikleri izlenerek açıkça belirlenebilmektedir. Termal analiz, dehidratasyonla ilgili endotermik olaydan kaynaklanan değişiklikleri tespit ederek ($10\text{\AA}$) halloysitin dehidratasyon sürecini gözlemlemek için başka bir yöntem sağlamaktadır. Halloysit içindeki su moleküllerinin tamamen uzaklaştırılması, hem Opotiki hem de Te Puke halloysit örneklerinde Joussein vd. (2006), tarafından gözlemlendiği gibi, yaklaşık 450°C 'de yüksek sıcaklıklar gerektirmektedir. Çünkü bu örneklerin 50°C ile $450\text{--}500^{\circ}\text{C}$ arasındaki kütle kayıpları sürekli olmaktadır. Ayrıca Brindley ve Goodyear (1948), Indiana halloysitinden ara katman suyunun tamamen çıkarılması için 400°C 'ye

ısıtmanın gerekli olduğunu belirtmiştir. Te Puke-Ca, ağırlıklı olarak tübüler halloysitten oluşmaktadır ve Opotiki-Ca, küresel şekilli halloysit parçacıklarından oluşmaktadır. İki halloysit numunesi aynı hidrasyon durumunu göstermemektedir. Te Puke, 7 ile 10Å arasında değişen geniş (001) bir yansımanın varlığıyla gösterildiği gibi kısmen hidratlanırken, Opotiki yaklaşık 10Å'luk d001 değeriyle tamamen hidratlanmıştır. Her iki halloysit numunesi için 25°C'den 120°C'ye sıcaklıktaki artışın dehidratasyona neden olduğu belirtilmiştir. Bununla birlikte, iki halloysit numunesinin ara dehidratasyon süreçlerinin farklı olduğu Tübüler Te Puke halloysitinin dehidratasyonda, 7 ile 10Å arasında d001 değerine sahip bir ara (001) yansıma yoluyla meydana gelirken, tamamen hidratlanmış küresel Opotiki halloysitinin bir ara faz oluşturmadan doğrudan susuz faza geçiş yaptığı ortaya konulmuştur. Bu farklılıklar, su moleküllerinin farklı durumlarından kaynaklandığı belirtilmektedir (Joussein vd. 2006).

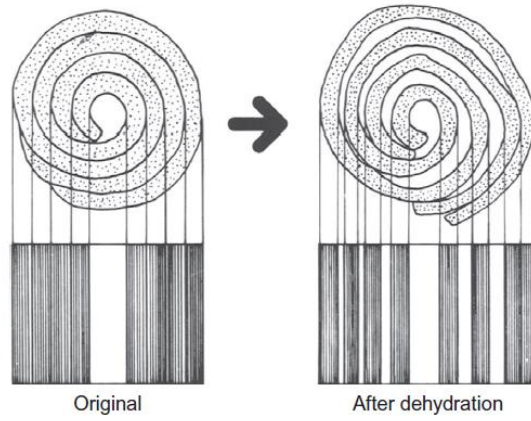
Costanzo vd. (1982, 1984), Costanzo ve Giese (1985) ve Lipsicas vd. (1985), halloysit veya kaolinit hidratlardaki su molekülü türlerinin sınıflandırmasını önermişlerdir. Halloysitteki ara katman suyunun iki farklı yapısal ortamda meydana geldiği ortaya konulmuştur. Bunlar; (i) "delik (oyuk)" su ve (ii) "ilişkili" sudur. Delik (oyuk) su, tetrahedral halloysit katmanın bazal oksijen düzleminde, bazal oksijen ile hidrojen bağları oluşturan ditrigoal boşluklarda bulunur. İlişkili su, ara katman boşlukta farklı bir seviyede bulunur ve ortam sıcaklıklarında yüksek derecede hareketliliğe sahiptir (Costanzo vd. 1982, Lipsicas vd. 1985). İki halloysit örneğinin XRD profillerinin hesaplamalı analizi yoluyla (Şekil 2.7), Joussein vd. (2006) Te Puke halloysitin dehidrasyonunun bir ara hidrasyon durumu ile ilerlediğini ve yaklaşık 8,7Å'da net bir yansıma yolu açtığını gözlemlemiştir. Bu kararlı ara bileşenin varlığı, yukarıda bahsedilen sonuçlarla uyumlu olan ilişkili su kaybından kaynaklanmıştır. Te Puke halloysitin XRD deseninde 50°C'de 7,76Å yansımasının varlığı, 8,7 ve 7Å fazlarının ara tabakalaşmasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, Opotiki halloysitinde, tamamen hidratlanmış fazın dehidrasyonu, 8,7Å ara ürün oluşmadan dehidrate bir faz ile sonuçlanmıştır. Opotiki halloysitinin 7,95Å fazı 90°C'de hala mevcutken, Te Puke halloysitinde daha düşük sıcaklıklarda kaybolmuştur. Bu sonuç, küresel Opotiki halloysitinde baskın olan su molekülleri

tiplerinin, tübüler Te Puke halloysitindeki tiplere göre katmanlarla daha güçlü etkileşime girdiğini göstermektedir. Bu sonuçlar, farklı türlerdeki su moleküllerinin varlığının -ilişkili ve delik (oyuk) sular- halloysit örneklerinin dehidrasyon davranışını kontrol eden önemli bir faktör olduğunu göstermiştir (Joussein vd. 2006).



Şekil 2.7 30°C, 35°C, 40°C ve 50°C'de ısıtılmış Ca-doymuş Te Puke örnekleri için ve 40°C, 45°C, 55°C, 60°C ve 90°C'de ısıtılmış Ca-doymuş Opotiki örnekleri için elde edilen XRD desenlerinin bilgisayar hesaplamalarından uyarlanmış görüntüleri (Joussein vd. 2006)

Halloysitin ($10\text{\AA}$) dehidratasyonu, ara katman su moleküllerinin durumlarındaki değişikliklere ek olarak yapısal ve morfolojik değişikliklere de neden olabilmektedir. Kohyama vd. (1978), bir elektron mikroskobu kullanarak, Japonya Gunma Eyaletinde bulunan Kusatsu'dan elde edilen halloysitin dehidratasyon kaynaklı yapısal ve morfolojik değişikliklerini araştırmıştır. Seçilmiş alan elektron kırınımı (SAED) gözlemleri, ($10\text{\AA}$) halloysitin, ($7\text{\AA}$) halloysiti ile neredeyse aynı yapıda olduğu gözlenmiştir. Bu gözlem, ara katman suyunun dehidratasyonunun büyük ölçüde değişmediğini veya ($10\text{\AA}$) halloysitin yapısını etkilemediğini göstermiştir. Bununla birlikte dehidratasyon sırasında, halloysit tüp eksenı boyunca yaklaşık $50\text{--}100\text{\AA}$ genişliğinde açık şeritler belirlediği ve tübüler partiküllerin çaplarının yaklaşık %10 arttığı ortaya konulmuştur. Araştırmacılar, TEM gözlemleri ve ilgili hesaplamalar temelinde dehidratasyon sırasında ($10\text{\AA}$) halloysitteki morfolojik değişiklikler için idealleştirilmiş bir model önermişlerdir. Şekil 2.8'de, sol ve sağ görüntüler sırasıyla hidratlı ve susuz formları, üst resimler, enine kesit görünümünü ve alt resimler ise, tüplerin temsili TEM görüntülerini göstermektedir. Her katman, "kristalit" kalınlığına eşdeğer veya biraz daha büyük bir "birimi" temsil etmekte ve görüntülerde gözlemlenen şeritlerin genişliği "kristalit" kalınlığına karşılık gelmektedir. Birim hücre sayısı, gerçek TEM görüntülerinde şeritlerin genişliğinden ve XRD desenlerinden belirlendiği üzere 2 ila 10 arasında değişmektedir. Tamamen hidratlanmış ($10\text{\AA}$) halloysit durumunda, $50\text{--}100\text{\AA}$ kalınlıktaki katmanlar birbirine sıkıca bağlanmaktadır. Dehidratasyon sırasında ayrılır ve tüp eksenı boyunca görünür şeritlere yol açmaktadır (Şekil 2.8). Bu ayrılma, birim hücrenin $20,7\text{\AA}$ 'den $14,9\text{\AA}$ 'ye küçülmesine sebep olmakta ve her bir parçacığın kalınlığı da yaklaşık %30 oranında küçülmektedir. Bununla birlikte, ($7\text{\AA}$) halloysitin çapı yaklaşık %10–20 oranında genişlemektedir. Bu karşılık ise katmanlar arasındaki çekici kuvvetlerin katman ayrılması sırasında çatlak oluşumu ile zayıflatılmakta olduğunu ve sonuçta ($10\text{\AA}$) halloysit tüpünün çapı genişleme eğiliminde olduğunu göstermektedir (Kohyama vd. 1978). Bununla birlikte, yuvarlanmış katman gevşediğinde dehidratasyon altında büzülmeaktadır. Boru şeklindeki halloysitin yuvarlanmış konfigürasyonu susuz kaldığında genişlemeyi desteklemesi için doğal bir gerginlik oluşturmuştur.



Şekil 2.8 Dehidratasyon ile halloysit (10Å) partikülünün ideal morfolojik değişimi. Üstten kesit görünüm; altta ise, tüplerin iletilen görünümü (Kohyama vd. 1978)

Isıtma sıcaklığına ek olarak, ortam nemi gibi faktörler de halloysitin dehidratasyonunu önemli ölçüde etkilemektedir. Halloysitin dehidratasyonu tersinmez bir süreç olarak kabul edilmektedir. Sonuç olarak, ara katman suyu, kaybedildikten sonra su ile işlenerek geri kazanılamaz. Bu tersinmez olay, halloysit örneklerinin büyük bir özenle işlenmesi ve dehidratasyonu önlemek için kontrollü nem altında saklanması anlamına gelmektedir (Slansky 1983). Halloysitin su ile temas halinde kapalı bir kaptan veya suya doymuş bir atmosferde depolanmasının, tamamen hidratlanmış durumu sürdürmek için gerekli olduğu ileri sürülmüştür (Giese 1988).

Halloysitin kalsinasyonu sırasındaki en önemli yapısal değişiklikler, dehidratasyonun bittiği ve dehidroksilasyonun başladığı sıcaklık olan yaklaşık 450°C'de başlamaktadır (Smith vd. 1993, Yuan vd. 2012, Ouyang vd. 2014). Yuan vd. (2012), bir XRD çalışmasında, Çin'in Shanxi eyaletinden temin edilen oldukça saf bir halloysit örneğinin ısıtma altındaki değişikliklerini izlemeyi amaçlamış, Hal-400'ün XRD deseninin (400°C'de ısıtılan halloysit) ısıtılmamış halloysite çok benzer olduğunu ortaya koymuşlardır. Bununla birlikte, Hal-500 durumunda, ana yansımaların yoğunluğunun önemli ölçüde azaldığını belirtmişlerdir. Hal-600 ila Hal-900'ün XRD desenleri, dehidroksilasyon ve ardından XRD-amorf bir ürün olan

metahalloysit oluşumu nedeniyle geniş kırınım maksimumları gösterdiği, buna ek olarak, yaklaşık $d=0,421$ nm merkezlenmiş geniş yansımanın, bu örneklerin desenlerinde metahalloysitten ayrılmış ayrıştırıcı amorf SiO_2 'ye sebep olduğu ortaya konmuştur. Hal-1000 ve Hal-1100'ün XRD desenlerinde, nanokristalin $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'e atanan üç geniş yansıma (yaklaşık 0,240, 0,198 ve 0,140 nm'lik d değerleri ile) gözlenmiştir (Yuan vd. 2012). Genel olarak, önceki çalışmalarda bildirilen XRD sonuçlarının yukarıda açıklanan süreçle tutarlı olduğu, ancak bazı durumlarda ham halloysitteki kristobalit gibi safsızlık aşamalarının, ara amorf SiO_2 ve $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sinyalleri üzerinde çözünürlük bozukluğuna neden olduğu ifade edilmiştir (Smith vd. 1993).

Halloysitin kalsinasyon sırasında yapısal evrimi, haloysitin dehidroksilasyonunun normalde kaolinitin dehidroksilasyon sıcaklığının altında olan yaklaşık $500\text{--}550^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştiğini gösteren termogravimetrik analiz ve diferansiyel taramalı kalorimetri ile tespit edilmiştir (Frost ve Vassallo 1996). Termal analiz ayrıca halloysitin kalsinasyonu sırasında yaklaşık $980\text{--}1000^\circ\text{C}$ 'de önemli bir ekzotermik olayı ortaya çıkarmıştır. Bu ekzotermik olay, alümina açısından zengin farklı bir fazın oluşumundan kaynaklandığı belirtilmiştir. Bununla birlikte, kaolinit durumunda oluşan alümina açısından zengin fazın spinel benzeri bir $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mü yoksa alümina açısından zengin bir mullit mi olduğu konusu tartışılmıştır (Okada vd. 1986, Brindley ve Lemaitre 1987, Sonuparlak vd. 1987). Yaklaşık 1000°C 'de ekzotermik olaya yol açan süreci açıklayabilmek için Smith vd. (1993) tarafından kapsamlı bir ^{29}Si ve ^{27}Al MAS NMR çalışması yapılmıştır. Araştırmacılar, 1000°C 'de oluşan alümina fazının kimyasal kayması ve yoğunluk dağılımının tamamen geçişli alümina ve büyük olasılıkla $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ile tutarlı olduğunu gözlemlemiştir. Yoğun yapısal değişiklikler ve faz dönüşümleri TEM mikrograflarında açıkça gözlemlenmiştir. Hal-1200'deki mullit nanopartikülleri birleşmiş gibi gözlenmiş, ancak çubuk benzeri morfoloji sergilediği görülmüştür. Bununla birlikte iki faz arasındaki sınırların belirlenmesi zor olmasına rağmen amorf SiO_2 katmanı ile ilişkilendirilmiştir.

Halloysitin ısıtma altında gözenekliliği ve yüzey değişiklikleri üzerine literatürde çok az çalışma bulunmaktadır. Kaolinitin partikül kalınlığı, halloysit nanotüplerin duvar kalınlığından daha büyüktür. Bir birim kaolinit kütleindeki spesifik yüzey alanı (SSA), yüzey gruplarının sayısı ve gözenek hacmi bir birim halloysit kütleindekilerden çok daha azdır. Bu özellikler, kalsinasyon sırasında gözeneklilikte önemli değişikliklerin meydana gelebileceğini göstermektedir. Yuan vd. (2012) tarafından, Shanxi halloysitinin morfolojik, dokusal ve yüzey özellikleri araştırılmıştır. Araştırmacılar, 400°C'de ısıtmanın halloysit partiküllerinde herhangi bir belirgin morfolojik değişikliğe sebep olmadığını belirlemiştir. Hal-600, Hal-700 ve Hal-800'de yüzey beneklenmesi gözlemlenmiştir. Benekli görünüme, dehidroksilasyon ile ilişkili yapısal düzensizlik ve amorf SiO₂ ve Al₂O₃'ün faz ayrılması neden olduğu düşünülmüştür. Boru şeklindeki morfoloji, 900°C'ye kadar olan sıcaklıklarda örneğin termal direncini gösteren Hal-900 parçacıklarında büyük ölçüde bozunmadan kalmıştır. Bununla birlikte, 900°C'de halloysit partiküllerinin yüzeyde beneklenmesi, yüksek derecede yapısal düzensizliği yansıttığı belirtilmiştir. 1000°C'den sonra, boru şeklindeki ana hatlarında önemli bozulmalarla birlikte morfolojide önemli değişiklikler sergilenmiştir. 1100°C'deki bazı nanotüpler normalde bir ucunda ve bazen her iki ucunda da kapanmıştır. Bu olgular, boru şeklindeki yapının önemli ölçüde çökmesine işaret etmektedir.

Halloysitin boru şeklindeki yapısının yüksek termal kararlılığı, yeni halloysit bazlı nanokompozitlerin veya seramik malzemelerin tasarımı için önemlidir. Örneğin, halloysit-metal oksit reaksiyonlarının nano boyutlandırılmış ürünleri için yüksek termal kararlılık beklenebilmektedir (Antill 2003). Tüplerin uçlarının kıvrılması ve kapanması, kontrollü salım amaçları için halloysit türevi nanotüpler içinde malzemelerin kapsüllenmesindeki uygulamaların yolunu açabilmektedir. Bu kapsülleme tekniği birkaç yöntem kullanılarak denenmiştir (Lvov vd. 2008, Abdullayev ve Lvov 2010). Halloysit örneklerinin tübüler morfolojilerini koruduğu sıcaklıklar arasındaki fark, halloysit nanotüplerin uzunluğu, iç-dış çapı ve boru-duvar kalınlığı gibi morfolojik parametrelerdeki çeşitlilik ve halloysitin ısıtma üzerine davranışını etkileyen saf olmayan minerallerin küçük bir miktarının varlığıyla ilgili olabileceği düşünülmüştür.

Halloysitin çok sayıda uygulaması veya potansiyel kullanımı, doğrudan termal olarak uyarılan davranışına bağlıdır. Tarihsel olarak, seramik veya porselen üretimi için bir kaynak malzeme olarak halloysitle ilgili araştırmalar yapılmıştır. Hample ve Cutler (1953), halloysitin kalsinasyonu sırasında oluşan büzülmenin nedenlerini keşfederek, halloysit ve kaolinitin seramik özellikleri arasındaki farklılıkları araştırmıştır. Ayrıca, halloysitin yüksek sıcaklıklardan kaynaklanan büyük toplam büzülmesi, halloysit partiküllerinin paketlenme özelliklerine ve bunların boru şeklindeki yapılarının çökmesine bağlanmıştır.

Halloysitin kaolinit yerine kullanılmasını amaçlayan çalışmalara ek olarak, kil polimer nanokompozit (CPN) malzemelerinin üretimi için ana kaynak olarak halloysit kullanma olasılığını değerlendirmek için bazı çalışmalar da yapılmıştır. Halloysit polimer nanokompozitler üzerine yapılan bir çalışmada (Alhuthali ve Low 2013), halloysit ilavesi ile CPN'de geliştirilmiş termal kararlılık ve yanıcılık arasında açık bir ilişki gözlenmiştir; CPN'nin iyi termal kararlılığı ve alev geciktirme özellikleri, halloysitin doğal özelliklerine ve yapısına bağlanmıştır. Diğer araştırmalar, yüksek sertlik ve mukavemet, iyi termal şok direnci ve düşük termal genleşme dahil olmak üzere üstün mühendislik özellikleri sergileyen silikon alüminyum oksinitrür (sialon) seramikler gibi yüksek performanslı seramiklerin hazırlanmasında bir malzeme olarak halloysit kullanımına odaklanmıştır (Lee ve Cutler 1979, Neal vd. 1994, Zhang vd. 2000).

Kadi vd. (2012) ısıtılmamış ve ısıtılmış Cezayir halloysitlerini Pb (II) için adsorban olarak kullanmıştır. Cezayir halloysitinin ısıtma işlemi altındaki termal davranışı, SSA düşüşü yaklaşık 800°C'de başlamıştır (200°C'de 63 m²/g'den 800°C'de 54 m²/g'ye). Pb (II) adsorpsiyon kapasitesinin, ısıtılmış halloysitin SSA'sı ile doğrudan ilişkili olduğu gözlenmiştir. Diğer bazı durumlarda, ısıtma işlemleri daha sık olarak, gelişmiş dokusal özellikler elde etmek için asit muameleleri gibi ek aktivasyon yöntemleriyle birleştirilmektedir. Belkassa vd. (2013), 600°C'de ısıtılmış halloysitin işlenmesi için HCl kullanmış; daha sonra yaklaşık 61 m²/g'den maksimum 503 m²/g'ye yükselen daha yüksek bir SSA ölçmüşlerdir. Bu değer, tek başına asitle muameleye tabi tutulan halloysit ürününün değerinden oldukça yüksektir. Elde

edilen malzemeler, hızlı adsorpsiyonun gözlemlendiği ve adsorpsiyon kapasitesi 70 mg/g'a ulaştığı kristal menekşe adsorpsiyonunda gözlenmiştir. Isı ve asit işlemlerinin birleştirilmesinden oluşan benzer bir yöntemle dayanarak halloysit, ağızdan uygulanan jenerik bir antibakteriyel ilaç olan ofloksasinin adsorpsiyonu ve salınması için de modifiye edilmiştir (Wang vd. 2014). Shu vd. (2015) halloysitin asit veya alkali muamelesi ile ısıl işlemi birleştirmiş ve ürünü metilen mavisi için bir adsorban olarak kullanmıştır. Asit ve alkali ile modifiye edilmiş halloysit ürünleri, sırasıyla 426,7 ve 249,5 mg/g'lık yüksek adsorpsiyon kapasiteleri sergilemiştir. Dokusal ve morfolojik değişiklikler, ısıtma işlemi sırasında yapısal değişikliklere neden olmaktadır. Halloysitin dehidratasyonu, tamamen hidratlanmış halloysit içinde sıkıca bağlanmış ve yuvarlanmış tabakaların ayrılmasına yol açmakla birlikte susuz üründe yarık şekilli uzunlamasına mezo gözenekler oluşturmaktadır. Halloysitin tübüler yapısı genel olarak yüksek termal dayanıklılık sergilemektedir ve morfoloji ile birlikte gözeneklilik de 900°C ve daha yüksek sıcaklıklarda neredeyse değişmemektedir. Daha yüksek kalsinasyon sıcaklıkları, tübüler morfolojinin bozulmasıyla sonuçlanmakta ve halloysit nanotüpleri bozulurken, yapının tahrip edilmesiyle birlikte gözenekliliği ve SSA'yı önemli ölçüde azaltmaktadır.

Özetle, ısıl işlem nanotübüler halloysitin yapısında, dokusunda, gözenekliliğinde, yüzey reaktivitesinde ve diğer fizikokimyasal özelliklerinde kapsamlı değişikliklere neden olmaktadır. Bu değişikliklerin ayrıntıları, yalnızca halloysitin özelliklerini anlamak için değil, aynı zamanda değerli halloysit kaynaklarının verimli bir şekilde uygulanmasını sağlamaktadır. Yakın gelecekte yeni halloysit tabanlı fonksiyonel malzemelerin tasarımını kolaylaştırmak için de önemlidir.

Nanoyapılı malzemeler yaygın olarak kullanıldıkça, bu nanomalzemelerin çeşitli koşullar altında morfolojik değişikliklerin ve fiziksel bozunmanın mekanizmasını anlama ihtiyacı giderek artmaktadır (Gleiter 2000). İşlenmemiş doğal kil mineralleri hem polar hem de polar olmayan ortamdaki reaksiyonları kataliz etmek için çok düşük bir yeteneğe sahiptir (Kuroda vd. 2011). Ayrıca, bu malzemelerin yapısal özellikleri, yüksek asitlik, gözeneklilik ve termal kararlılığa sahip katalizörler üretmek için çeşitli aktivasyon yöntemleriyle değiştirilebilmektedir. Bu nedenle,

halloysitin, farklı çözelti ortamları tarafından nasıl değiştirildiği hakkında bilginin yanı sıra, halloysitin boru şeklindeki şeklini koruduğu koşullara ait bilgiler, örneğin aşınmaya dayanıklı veya katalizörler olarak pratik uygulamalarda çok önemlidir.

Kil minerallerinin asit aktivasyonu, adsorpsiyon ve kataliz amaçlı aktif malzemeler üretmek için kullanılan en etkili yöntemlerden biridir. Zhang vd. (2012), SiO₂ nanotübüler yapısını sentezlemek için halloysitin asit liçini kullanmıştır. Ön işleme tabi tutulmuş halloysit, bir su banyosunda 373K'de 6M HCl çözeltisi ile reaksiyona girmiştir. Proses, alüminyum oksit tabakalarının asit liçiyle gerçekleşmekte ve geriye kalan ürün, ilk halloysite göre üç kat daha yüksek SSA ve gözenek hacmi ile amorf nanotübüler silika olmaktadır.

White vd. (2012), oda sıcaklığında 1 mol/dm³ H₂SO₄ çözeltisindeki doğal halloysit nanotüplerin uzun süreli kararlılığını araştırmışlardır. Düşük konsantrasyonlu kuvvetli asit çözeltilerinde, iç Al-OH yüzeyinin çözülmesiyle tüplerin içeriden aşamalı olarak incelmesine yol açtığı gözlenmiştir. Yüksek konsantrasyonlu kuvvetli asit çözeltilerinde, Si(IV)'e karşı Al(III)'ün daha fazla çözünürlüğü, tüpler içinde küçük SiO₂ nanopartiküllerinin oluşumuna yol açmakta ve üründe genişlemiş SSA ve gözenek hacmini verdiği tespit edilmiştir.

Abdullayev vd. (2012), farklı sıcaklık ve asit konsantrasyonlarında kinetik çalışmalar gerçekleştirmiştir. Araştırmacılar kimyasal etkileşimin 68,0 kJ/mol aktivasyon enerjisi ve 70°C'nin altında sıfırıncı mertebede hız belirleyici adımı olduğunu tespit etmiştir. Asit muamelesiyle, tüplerin SSA'sının 40'tan 250 m²/g'ye altı kattan fazla arttığı bulunmuştur.

Halloysitin asit aktivasyonu, yüksek asitlik, SSA, gözeneklilik ve termal kararlılığa sahip adsorpsiyon ve kataliz amaçlı aktif maddeler üretmek için kullanılmıştır (Fujii vd. 2014, Saklar ve Yörükoğlu 2015, Shu vd. 2015). Asitle etkinleştirilen killer; fenollerin alkilasyonu, doymamış hidrokarbonların polimerizasyonu, yenebilir yağların arıtılması ve karbonsuz kopyalama kağıdı gibi endüstriyel işlemlerde uygulamalar bulmuştur.

Asitle muamele edilmiş halloysit katalizörlerinin polistirenin (PS) bozunmasındaki performansı Tae vd. (2004) tarafından araştırılmıştır. Asitle muamele edilmiş halloysit, sıvılara karşı %99'un üzerinde yüksek seçicilikle PS'nin bozunması için iyi katalitik aktivite göstermiştir. Ayrıca, değişen iç çaplara sahip Al içeren mezogözenekli silika nanotüpler, hidrotermal yöntemle asitle yıkanmış halloysitten sentezlenmiştir. Sentez işlemi sırasında, asitle yıkanmış halloysit, uygun bir silika kaynağı ve iyi tanımlanmış bir boru şekilli şablon sağlamıştır. Asit muamelesi ile genişleyen gözenekler, metaller, korozyon inhibitörleri ve ilaçlar gibi daha aktif kimyasal bileşenlerin yüklenmesine izin vereceği ve tüp açıklıkları içinde polimer zincirlerinin daha etkili bir şekilde sabitlenmesi mümkün olacağı öne sürülmüştür (Xie vd. 2014).

Killerin ve kil minerallerinin yapı ve özelliklerinin çeşitliliği ve bunların geniş kapsamlı uygulamaları, kil bilimi üzerine çok kapsamlı çalışmaların yapılmasına neden olmuştur. Geçmişten günümüze kadar killer ve özellikle halloysitlerin ısıtma işlemi, termal bozunma termodinamiği ve kinetiği üzerine yapılmış birtakım çalışmalar kronolojik olarak aşağıda özetlenmiştir.

Hashimoto ve Jackson (1958) kilin saflaştırılması amacıyla NaOH çözeltisindeki çözünmeyi araştırmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda killerin X-ışını kırınım modellerinde belirgin iyileşme sağlandığı ortaya konulmuştur. Alofan ve serbest oksitlerin hızlı ve seçici çözünmesinin, geleneksel yöntemlerle kristalin minerallerin kantitatif analizini büyük ölçüde geliştirdiği ifade edilmiştir. 500°C'de daha fazla dehidroksilasyonun, kaolinit ve halloysiti amorf hale getirdiği ve aynı diferansiyel çözünme prosedürü ile çözündüğü belirtilmiştir. Isıya dayanıklı (alüminli) montmorillonit ve kloritin ise bu işlemle sadece hafifçe çözündüğü ortaya konmuştur. Sonuç olarak, 1:1 tabakası alüminosilikatların seçici olarak uzaklaştırılmasının, killerin geri kalan kristalli bileşenlerinin geleneksel yöntemlerle kantitatif analizini büyük ölçüde geliştirdiği ortaya konmuştur.

Miller ve Keller (1961) yaptıkları çalışmalar sonucunda, halloysit ve endelitin, potasyum asetat ile öğütülülerek su ve etilen glikol ile yıkandıktan sonra 10Å bazal aralık verdiği, benzer şekilde işlenen kaolinitin ise bazal aralığının 7Å olduğunu tespit etmişlerdir.

Iglesia ve Galan (1975) tarafından yapılan çalışmada, çeşitli tane boyutlarındaki Halloysit (metahalloysite), oda sıcaklığında ve farklı zaman aralıklarında (5-90 gün) oksalik ve EDTA asitlerle etkileşime sokulmuştur. İlk başta oksalik asit saldırısı yalnızca halloysitin yeniden kristalleşmesini sağladığı, buradaki yeniden kristalleşmenin, asitle muamele edilmiş halloysit tanelerinin boyutu küçüldükçe çok daha önemli olduğu ortaya konulmuştur. Sonrasında, halloysit malzeme tahrip olduğu gözlenmiştir. EDTA işleminin ayrıca ilk günlerde (yaklaşık 20-25 gün sonra) yeniden tahrip olan halloysitik malzemenin yeniden kristalleşmesine neden olduğu, daha sonra kaolinitin oluştuğu, kaolinit oluşumunun kinetik eğrisinin, numunedeki amorf malzemenin azalmasına karşılık gelen eğriye göre simetrik yapı gösterdiği ortaya konmuştur.

Johnson vd. (1990) tarafından yassı, silindirik ve küresel halloysit örnekleri, morfolojik (yapısal özellikler) ve kimyasal farklılıkların ilgili termal kararlılıklarını belirlemek için yüksek basınçlı diferansiyel termal analiz (HP-DTA) ile analiz edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, Van't Hoff denklemi kullanılarak dehidroksilasyon entalpileri için elde edilen değerler, diğer yöntemler kullanılarak türetilen değerlerle karşılaştırıldığında, dehidroksilasyon hakkında yorum yapılmıştır.

Zanetti vd. (2004) yaptıkları çalışmada, organokil ve polietilen (PE) bazlı polimer nanokompozitler, uyumlaştırıcı olarak poli (etilen-ko-vinil asetat) (EVA) kullanılarak eritme işleme ile hazırlanmış ve interkalasyon aralığı derecesi, X-ışını kırınımı (XRD) ile belirlemişlerdir. Yapılan çalışmada, termal bozunma davranışı termogravimetride (TG) çalışılmış ve katı tortudaki kimyasal evrim kızılötesi bir mikroskopla incelenmiştir. Sonuçta, nanokompozitin oksidan atmosferde termal bozunması sırasında, normalde kömür oluşturmayan bir polimer olan PE'nin

kömürleşme sürecinden kaynaklanan polimer yüzeyinde, koruyucu bir tabaka oluşumu gözlenmiştir. PE'nin uzun zincir yapısının tutulması izlenerek kömür/kil tabakasının ısı oksidasyona karşı koruyucu etkisi de bu çalışmada ayrıca ortaya konulmuştur.

Tan vd. (2004) Türkiye'nin doğusundan alınan iki farklı kil örneği üzerinde ısı işlemin etkilerini laboratuvar şartlarında incelemişlerdir. Yapılan çalışmada, örnekler 100-1000°C arasında değişen farklı sıcaklıklarda ısı işleme tabi tutulmuş ve likit limit, plastik limit, optimum su içeriği, maksimum kuru yoğunluk ve özgül kütle gibi kil özellikleri incelenmiştir. Deneysel sonuçlara göre, sıcaklık artışının incelenen özellikler üzerinde önemli bir etkisi olduğu tespit edilmiştir.

Xi vd. (2005) oktadesiltrimetilamonyum bromür ile değişikliğe uğratılmış montmorillonit türü kilin termal bozunmasını yüksek çözünürlüklü termogravimetrik analiz tekniği kullanarak incelemişlerdir. Kütle kayıplarının tespit edilmesiyle, termal bozunmanın dört basamaktan oluştuğunu belirlemişlerdir. Bunun ise, TG basamaklarının, montmorillonitte araya giren yüzey aktif moleküllerinin düzenlenmesiyle ilgili olduğunu belirtmişlerdir. Yapılan çalışmada, organo kilin kararlılığını belirlemede termal analiz yöntemi kullanılmış ve sürfaktan ile kilin bazal alanındaki değişiklikleri X-ışını difraksiyonu (XRD) ile kontrol edilmiştir.

Önal ve Sarıkaya (2007) Türkiye Kütahya bentonitinin mineralojik bileşimini belirlemek amacıyla kimyasal analiz (KA), X-ışınları difraksiyonu (XRD) ve termal analiz (TG-DTA) yöntemlerini kullanmışlardır. Çalışmada, XRD, TG, DTA ve N₂ adsorpsiyonu-desorpsiyonu yöntemleri kullanılarak 25-1300°C arasında 2 saat ısıtılan örneklerin; kristallik, gözeneklilik ve yüzey alanı özellikleri incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda, ısı işlem ile bentonitlerin ana kil minerali olan simektit mineralinin; kristalleşme ve gözenekliliğinin büyük oranda azaldığı, adsorbe edilmiş su ve ara katman suyu için dehidrasyon sıcaklıklarının kesin ayrımının mümkün olmadığı belirtilmiştir. Ayrıca, dehidroksilasyon sırasında yapıda meydana gelen

değişikliklerin olduğu ve simektit mineralinin kristal yapısının 900°C'ta bozulduğu da çalışmada ortaya konmuştur.

Noyan vd. (2007) tarafından yapılan çalışmada, herhangi bir termodinamik veri kullanmadan bir simektit mineralinin (Hançılı bentoniti) termal deformasyonu sonucu gelişen bazı termodinamik özelliklerinin hesaplanması amaçlanmıştır. Bu amaçla, araştırmacılar tarafından TG ve DTA eğrileri ortaya konulmuş ve örnekler, termal deformasyon dengesi kurulana kadar 25-900°C arasında değişen sıcaklıklarda ısı işleme maruz bırakılmıştır. Bu çalışmada, Hançılı bentonitinin, Katyon Değiştirme Kapasitesi ölçümleri kullanılarak, termal deformasyonunu incelemek üzere bir yöntem önerilmiştir. katyon değiştirme kapasitesine benzer ölçülebilen parametreleri bulunan diğer kil minerallerine de uygulanabilirliği ve sıcaklıkla değişen bu parametrelerin de katyon değiştirme kapasitesi yerine denge değişkenleri olarak alınabileceği de ortaya konulmuştur. Bununla birlikte, yöntemin seramik malzemelerin sinterleşme termodinamiğinin kalsinasyonu için de kullanılabileceği çalışmada ortaya konulmuştur.

Mingfei vd. (2007) halloysit nanotüpleri (HNT'ler), sulu çözeltilerden katyonik boyanın, metilen mavisinin (MB) çıkarılması için nano adsorbanlar olarak kullanmışlardır. Çalışmada, boya adsorpsiyon deneyleri banyo prosedürü kullanılarak yapılmıştır. Deneysel sonuçlar, bazik pH'ın, artan başlangıç boya konsantrasyonunun ve daha düşük sıcaklığın adsorpsiyonu desteklediğini göstermiştir. Yapılan çalışmada, boya adsorpsiyonu dengesine, 30 dakikalık temas süresinden sonra hızla ulaşılmış, adsorpsiyon sürecini kontrol eden faktörler de hesaplanmış ve tartışılmıştır. Sonuçta, 84,32 mg/g metilen mavisi maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmış ve boya adsorbe edilmiş halloysit nanotüplerin sulu süspansiyonda zayıf stabiliteye sahip olduğu ve halloysit nanotüplerin orijinal sulu süspansiyonunun aylarca stabil kalırken 30 dakika içinde tamamen biriktiği ortaya konulmuştur.

Tabak vd. (2007) tarafından yapılan çalışmada, Si-O-Si uzatma ve Si-O-Al ve Si-O-Si bükme modlarındaki kaymalar, ayrıca IR spektrumlarındaki serbest silika tepe noktası ve kuvars ve α nedeniyle XRD yansımalarının güçlendirilmesi Al-sütunlu bentonitlerin (Wyoming ve Reşadiye) kristobalit bileşenleri, yeni kovalent karakterli Si-O-Al gruplarının oluşumuna atfedilmiştir. Sonuçta, 150–700°C sıcaklık aralığındaki kütle kayıpları, dehidrasyon ve dehidroksilasyon süreçlerine karşılık geldiği belirtilmiştir. Al-sütunlu bentonitlerin (Wyoming ve Resadiye) toplam kütle kayıplarının, 2,2 OH/Al oranında birbirine yakın olduğu, ancak 400 ila 600°C arasındaki kalsinasyonun, ikinci kompozitin yüzey alanının %13 oranında azalmasına neden olduğu ortaya konmuştur.

Höchstötter vd. (2008) tarafından mineral halloysitin silikat nanotüpleri, poliamid-6'da (PA 6) takviye olarak kullanılmış ve mekanik ve termomekanik özellikler, çekme testi ve dinamik mekanik analiz ile incelenmiştir. Sonuçlar, düşük halloysit içeriğinde artan bir dayanım ve sertliğin yanı sıra kopmada gelişmiş bir uzama olduğunu göstermiştir. Çalışmada, halloysitin nanofiller sınıfında yeni bir aday olarak potansiyelini değerlendirmek için, halloysit nanokompozitlerin özellikleri, organik olarak modifiye edilmiş montmorillonite dayalı geleneksel nanokompozitlerle karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak, her iki tür nanokompozitin de artırılmış gerilme özellikleri ve artan depolama modülü gösterdiği, ancak, gerilme mukavemetindeki artışın organokil nanokompozitlerde daha belirgin olduğu, oysa depolama modülünün yükselmesinin halloysit nanokompozitlerde daha belirgin olduğu ortaya konulmuştur.

Kumar vd. (2009) tarafından, nanopartiküller arasında kil mineralleri ve karbon nanotüpler daha çok polimerlerin fiziksel, mekanik ve termal özelliklerinin geliştirilmesinde kullanılmıştır. Bu malzemeler "nano katkı maddeleri" olarak polimere dahil edilmiştir. Polimerlerin bozunması ve kararlılığı, polimerlerin bozunması ve dayanıklılığı, farklı çevresel koşullar altında nanopartiküller/nanokompozitlerin varlığında incelenmiştir. Ayrıca, polimerlerin nanopartikül kaynaklı biyolojik bozunması da bu çalışmada tartışılmıştır.

Nicolini vd. (2009) tarafından üre, mekanokimyasal olarak susuz halloysite eklenmiş ve X-ışını toz kırınımı (XRPD), Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), difüz yansıtma ultraviyole/görünür spektroskopisi (DRUV-VIS), TG/DTA, TEM ve elektron paramanyetik rezonans (EPR) ile analiz edilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda, bazal mesafenin 7,4'ten 10,7Å'ye genişlediği ve ürenin hidrojen bağları yoluyla bitişik halloysit katmanlarıyla etkileşiminin matrisin yapısal düzenini artırdığı belirtilmiştir. Farklı sıcaklıklarda havada ısıtılma işleminden sonra, 100°C'den başlayarak ayrışma ürünlerinin ortaya çıkmaya başladığı, bazal mesafe 160°C'ye kadar sabit kalsa ve 200°C'de orijinal değere çökse de örnekte üre ve ayrışma ürünlerinin hala mevcut olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, 125°C'den başlayarak, üre ayrışma ürünleri, DRUV-VIS ve EPR spektroskopisi ile belirtildiği gibi, halloysit yapısal Fe^{3+} merkezlerini Fe^{2+} 'ya düşürdüğü ortaya konmuştur.

Luo vd. (2009) tarafından düşük maliyetli bir kil minerali olan halloysit nanotüpler (HNT'ler), sulu çözeltiden katyonik boya olan nötr kırmızıyı (NR) çıkarma yeteneği açısından incelenmiştir. Bu çalışmada, adsorban olarak kullanılan doğal HNT'ler başlangıçta XRD, FTIR, TEM ve BET ile karakterize edilmiş, adsorban dozunun, başlangıç pH değerlerinin, sıcaklığın, başlangıç konsantrasyonunun ve temas süresinin etkisini araştırmıştır. Sonuçta, adsorpsiyon, adsorban dozu, başlangıç pH'ı, sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonundaki artışla arttığı bulunmuştur. Denge verileri, hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modelleri tarafından iyi tanımlanmış, maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 298, 308 ve 318K'de 54,85, 59,24 ve 65,45 mg/g olarak belirtilmiştir. Yapılan çalışmada, yığın kinetik deneyleri, adsorpsiyonun, korelasyon katsayıları 0,999'dan büyük olan sahte ikinci derece kinetik modeli takip ettiğini ve ΔG^0 , ΔH^0 ve ΔS^0 'ın termodinamik parametreleri, adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden ve endotermik olduğu ifade edilmiştir. Çalışma sonucunda, HNT'lerin, katyonik boyaların çıkarılması için düşük maliyetli ve nispeten etkili adsorban olarak kullanılma potansiyeline sahip olduğu ortaya konulmuştur.

Yang vd. (2010) tarafından, halloysit nanotüpler/polipirol (HNTler/PPy), süperkapasitörler için elektrot malzemesi olarak kullanılmak üzere koaksiyel tübüler morfolojiye sahip nanokompozitler, kendiliğinden birleştirilmiş tek tabakalı amin işlevselleştirilmiş HNT'lere dayanan yerinde kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiştir. Çalışmada, HNT/PPy koaksiyel tübüler nanokompozitler, TEM, XRD, TG, farklı sıcaklıklarda elektriksel iletkenlik ölçümü, döngüsel voltametri (CV) ve galvanostatik şarj-deşarj ölçümleriyle karakterize edilmiştir. Çalışma sonucunda, koaksiyel tübüler nanokompozitlerin, oda sıcaklığında en yüksek, 298K ila 423K arasında ise zayıf iletkenlik gösterdiği ve dolayısıyla sıcaklığa bağımlı oldukları ortaya konulmuştur.

Liu vd. (2010) tarafından halloysit nanotüpler (HNT'ler) kil mineralleri, sulu çözeltiden katyonik boyayı (metil viyole (MV)) çıkarmak için adsorban olarak kullanılmıştır. Çalışmada, temas süresi, başlangıç konsantrasyonu, adsorban dozu, başlangıç pH'ı, sıcaklık ve iyonik kuvvetin etkileri araştırılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda, adsorban, hızlı adsorpsiyon oranı ve MV için 113,64 mg/g yüksek adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiş, yığın kinetik deneyleri, adsorpsiyonun, 0,999'dan büyük korelasyon katsayıları ile sözde ikinci derece kinetik modele iyi uyduğu ortaya konmuştur. Adsorbantın, adsorpsiyon kapasitesi, başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla önemli ölçüde arttığı, iyonik kuvvetin artmasıyla azaldığı ve pH ile çok az değiştiği belirtilmiştir. Denge izoterm verileri, Langmuir modeli tarafından iyi tanımlanmış ve ΔG^0 , ΔH^0 ve ΔS^0 'ın termodinamik parametreleri adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden ve ekzotermik olduğu ortaya konmuştur. Bununla birlikte, HNT'lerin rejenerasyonu basit kalsinasyonlarla gerçekleştirilebileceği ve geri kazanılan HNT'ler MV uzaklaştırılması için tekrar kullanılabilirliği, düşük maliyeti, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, hızlı adsorpsiyon oranı ve basit rejenere yöntemi nedeniyle, HNT'ler katyonik boya giderimi için etkili bir adsorban olarak kullanılabilirliği ifade edilmiştir.

Mei vd. (2011) tarafından, termal enerji depolaması için faz değişim malzemesi (PCM) olarak yeni bir kararlı kompozit, kaprik asit (CA), halloysit nanotüp (HNT) içine absorbe ettirilerek hazırlanmıştır. Çalışmada, kompozit PCM, TEM, FTIR ve DSC analiz teknikleri ile karakterize edilmiştir. Kompozit, kütlece %60'a kadar kaprik asit içerecek ve 50 erime-donma döngüsüne tabi tutulduktan sonra herhangi bir CA sızıntısı olmadan orijinal şeklini mükemmel şekilde koruyabilecek şekilde hazırlanmış ve erime sıcaklığı ve gizli ısı (CA/HNT: ağırlıkça %60/40), DSC ile 29,34°C ve 75,52 J/g olarak belirlenmiştir. Termal depolama performansını iyileştirmek için kompozite grafit (G) eklenmiş ve termal depolama ve salım oranları, grafit içermeyen kompozite kıyasla sırasıyla 1,8 ve 1,7 kat artırılmıştır. Sonuçta, yüksek CA adsorpsiyon kapasitesi, yüksek ısı depolama kapasitesi, iyi termal kararlılığı, düşük maliyeti ve basit hazırlama yöntemi nedeniyle kompozitin, güneş enerjisi depolama, bina enerji tasarrufu yakın gelecekte tarımsal sera gibi pratik uygulamalar için uygun maliyetli gizli ısı depolama malzemesi olarak düşünülebileceği ortaya konmuştur.

Ye vd. (2011) tarafından halloysit nanotüpler (HNT) epoksi reçineye etkili bir şekilde dahil edilerek ve epoksi/halloysit nanotüp/karbon fiber (EP/HNT/CF) çok ölçekli kompozitler ile sonuçlandığı karbon fiber tekstillerin infüzyonu için kullanılmıştır. Çalışmada, nanotüplerin kompozitlerdeki dağılımı SEM ile incelenmiş ve kompozitlerin termomekanik özellikleri dinamik mekanik analizör (DMA) ile karakterize edilmiştir. Sonuçta, camsı durumda EP/HNT/CF kompozitinin depolama modülü için %25'lik bir artış kaydedilmiş, ayrıca, laminatların Tg'si HNT ilavesiyle arttığı ve değerler matrislerinin Tg'sinden bile daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Buna ilaveten, kompozitlerin İzod darbe dayanımının iyileştirildiği ifade edilmiştir. Elde edilen tüm sonuçların, HNT ve karbon lifleri arasında sinerjik bir etkiye işaret ettiği ortaya konmuştur.

Lei vd. (2011) tarafından stiren bütadien kauçuk/halloysit nanotüpler (SBR/HNT'ler) kompozitleri için, yeni arayüzey değiştiriciler olarak iki tür tiol iyonik sıvı (IL'ler), 1-metilimidazolyum merkaptopropiyonat (MimMP) ve bis (1-metilimidazolyum) merkaptosüksinat (BMimMS) araştırılmıştır. Sonuçta, model bileşiklere göre, HNT'lere olan afinitelerinin hidrojen bağından kaynaklandığı ve tiyol-en reaksiyonları yoluyla SBR zincirlerine aşılanaabilecekleri bulunmuştur. ILs ilavesinin, vulkanizasyonu teşvik edebileceği ve HNT'lerin kauçuk matris içinde dağılımını etkili bir şekilde kolaylaştırabileceği ifade edilmiştir. SBR/HNT vulkanizatlarının mekanik özellikleri büyük ölçüde geliştirilmiş ve 3-merkaptopropil trimetoksisilan modifiye edilmiş sisteminkinden daha iyi olduğu ortaya konmuştur. Ayrıca, 50-80°C aralığında önemli ölçüde mekanik gelişmeler ve azaltılmış mekanik kayıp, gelişmiş HNT dispersiyonu ve güçlendirilmiş arayüzey etkileşimleri ile ilişkilendirilmiştir.

Lecouvet vd. (2012) tarafından halloysite nanotüpler (HNT'ler), eriyik karıştırma işlemi yoluyla bir polipropilen (PP)/HNT nanokompozit hazırlamak için kullanılmıştır. İşlenmemiş PP'ye kıyasla PP/kil nanokompozitin termal stabilitesi, termogravimetrik analiz kullanılarak hem inert nitrojen hem de hava atmosferlerinde incelenmiştir. Hem dinamik hem de izotermal koşullarda simüle edilmiş eğriler ve deneysel olanlar arasında özellikle nitrojen altında çok iyi bir uyum elde edildiği belirtilmiştir. Bozunma koşulları ne olursa olsun, PP/HNT'lerin nanokompozitlerinin aktivasyon enerjilerinin saf PP'ye kıyasla arttığı ifade edilmiştir. Sonuçta, halloysit nanotüplerin varlığında gözlemlenen PP'nin daha yüksek termal kararlılığının PP/HNT nanokompozitlerinin azaltılmış yanıcılığı ile iyi bir şekilde ilişkili olduğu ortaya konmuştur.

Cheng vd. (2012) tarafından potasyum asetat, formamid, dimetil sülfoksit, hidrazin ve üre dahil olmak üzere en yaygın reaktiflerle elde edilen kaolinit interkalasyon komplekslerinin termal davranış çalışmaları özetlenmiştir. Çalışma sonucunda, kaolinit interkalasyon kompleksi üzerine daha fazla çalışma yapılması gerektiği önerilmiştir.

Pekdemir vd. (2016) tarafından katılarda termal değişikliklerin kinetiğini incelemek için sıfır dereceli reaksiyon hızı (ZORR) varsayımını ve geçiş durumu teorisi (TST) kullanılmıştır. Yöntemde ilk olarak kaolinitik bir kilde spinel-mullitin termal dönüşümü uygulanmıştır. Çalışmada kompaktlar, 100°C'de 4 saat kurutulduktan sonra, 900–1050°C aralığındaki sıcaklıklarda, 20 ile 120 dakika arasında değişen sürelerde ısııl işleme maruz bırakılmıştır. Yığın yoğunluk ölçümlerinin yanı sıra, kompaktlarda pişirme sıcaklığına bağlı olarak faz dönüşümü, X-ışını kırınımı ve taramalı elektron mikroskobu teknikleri ile incelenmiştir. Çalışma sonucunda, yapılan hesaplamalar ile ΔG 'nin 900 ve 1050°C arasındaki pozitif değerinin, dönüşüm için aktivasyon kompleksinin kendiliğinden oluşmadığını gösterdiği ifade edilmiştir.

Senoussi vd. (2016) tarafından Doğu Cezayir'den DD3 olarak bilinen bir kaolin örneğinin mineralojik ve kimyasal özellikleri incelenmiştir. Kaolin içerisindeki halloysitin varlığını doğrulamak amacıyla örneklere 450°C'de ısııl işlem ve HCl ile de kimyasal işlem uygulanmış ve örnekler XRD ve taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Sonuçta DD3 kilinin %60'tan fazla halloysit içerdiği bulunmuştur.

Li vd. (2017) Çin'in İç Moğolistan Özerk Bölgesi'ndeki Erdos'tan seçilen halloysitin termal davranışını, termogravimetri ve diferansiyel termal gravimetri, X-ışını kırınımı, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskobu ile araştırmışlardır. Çalışmada, TG-DTG-DSC verileri, dehidratasyonun ve dehidroksilasyonun 493,6°C'de gözlemlendiği ve XRD, FTIR ve SEM verileriyle de halloysitin yapısının sıcaklıkla değiştiği ortaya konmuştur. Halloysitin dehidratasyonunu, yoğunluk kaybı ve OH titreşim bantlarının gelişimi ve mikroyapıda değişikliğin izlediği ifade edilmiştir. Dehidroksilasyonu, 3696 ve 3620 cm⁻¹'de bantların yoğunluğundaki azalmanın izleyeceği ve 700°C'de tamamen kaybolacağı belirtilmiştir. Halloysitin termal davranışının, halloysitin mineralojik bileşimi ve bünyesindeki safsızlıklardan etkilendiği ortaya konmuştur. Bununla birlikte, yaptıkları çalışmada halloysitin 1200°C kadar ısıtılmasıyla 2θ=16,42°, 26,24°, 26,6°, 30,96°, 33,26°, 35,26°, 39,32°, 40,9° ve 42,48° de sırasıyla

$d=0,539, 0,339, 0,335, 0,288, 0,269, 0,254, 0,229, 0,221$ ve $0,212$ nm değerlerinde bazı yeni pikler gözlemlenmişler ve bunları müllitin ortaya çıkmasına bağlamışlardır.

Carazo vd. (2018) tarafından ilaçların doğal bir nano taşıyıcısı olarak montmorillonit (Mt) özellikleri incelenmiştir. Sulu ortamda farklı zamanlarda ve sıcaklıklarda adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Çalışma sonucunda, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi, termogravimetri, diferansiyel taramalı kalorimetri, yüzey yükü, X-ışını toz kırınımı (XRPD) ve enerji dağıtıcı spektroskopi (XEDS) ile birleştirilmiş yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM) ve elemental X-ışını desenleri kullanılmıştır. Nanohibritin yapısını doğru bir şekilde çözümlemeye ve ilaç-kil etkileşimlerinin doğasını ve derecesini değerlendirmeye katkı sağlayacağı ifade edilmiştir.

Siddique vd. (2019) tarafından yapılan çalışmada, eriyik birleştirme işlemi ile düşük yoğunluklu polietilen (LDPE)/yağ bazlı çamur dolgusu (OBMF) nanokompozitlerin üretilmesi için yeni bir geri kazanılmış kil nanofiller kullanılmıştır. Çalışmada, LDPE polimer matrisindeki dolgu dispersiyonunun termal kararlılığa olan etkisi araştırılmış ve ısı kapasitesi verileri, malzemelerin nanomorfolojisine ilişkin termal özelliklerdeki değişiklikleri karakterize etmek için kullanılmıştır.

Sarıkaya vd. (2020,a) sepiyolit mineralinin termal analiz verilerini kullanarak bazı kinetik parametrelerini değerlendirmek için yeni bir yöntem önermişlerdir. Çalışmalarında doğal ve önceden ısıtılmış sepiyolit örnekleri için TG/DTA eğrileri 4 saat boyunca $25-800^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında kaydedilmiştir. DTA eğrisi üzerinde 850°C civarında bulunan sepiyolit termal ayrışması için ekzotermik ısı akışı tepe noktasının sıcaklığa bağlı yüksekliği, termal bozunma için kinetik bir değişken olarak alınmıştır. Bu değişkene bağlı olarak bir termal değişim katsayısı tanımlanmıştır. Arrhenius denklemini sağlayan bu katsayı, termal bozunma için bir hız sabiti olarak kabul edilmiştir. Arrhenius grafiği, bozunmanın üç adımda gerçekleştiğini göstermiştir. Bunlardan ikisi aşamalı dehidrasyondan ve üçüncüsü sepiyolit dehidroksilasyonundan kaynaklandığı belirtilmiştir. Sonuçta, basamakların

sıcaklık aralığının artmasıyla artan üç aktivasyon enerjisinin elde edileceği ortaya konulmuştur.

Sarikaya vd. (2020,b) tarafından kristalin katıların termal analizleri için XRD verilerini kullanmak için bir yöntem önerilmiştir. Çalışmada, XRD desenleri, 4 saat boyunca 25–800°C aralığında farklı sıcaklıklarda doğal ve önceden ısıtılmış sepiolit örnekleri için kaydedilmiştir. En karakteristik 001 yansımasının sıcaklığa bağlı yoğunluğu (I) bir kristalit değişkeni olarak kullanılmıştır. Her ısıtma sıcaklığı için varsayılan $k = -(\partial I / \partial T)p/I$ ve $K = (1-x)/x$ parametreleri hesaplanmıştır. Çalışma sonucunda araştırmacılar, Arrhenius grafiğinin, bozunmanın üç kinetik adımı olduğunu gösterdiğini belirtmişlerdir. Bunlardan ikisinin aşamalı dehidrasyondan ve üçüncüsünün sepiolit kristalinin dehidroksilasyonundan kaynaklandığını belirtmişlerdir. Arrhenius denkleminde göre çizilen üç kesişen düz çizginin eğiminden $E_1^{\#}=8,6 \text{ kJmol}^{-1}$, $E_2^{\#}=28,5 \text{ kJmol}^{-1}$, and $E_3^{\#}=124,8 \text{ kJmol}^{-1}$ gibi üç aktivasyon enerjisini elde etmişler, ayrıca, van't Hoff grafiğinin bozunmanın dehidrasyon (1,2) ve dehidroksilasyona (3) bağlı iki termodinamik aşamasına sahip olduğunu belirtmişlerdir. Bununla birlikte, termal bozunma için kendiliğinden oluşan eğilim de çalışmada tartışılmıştır.

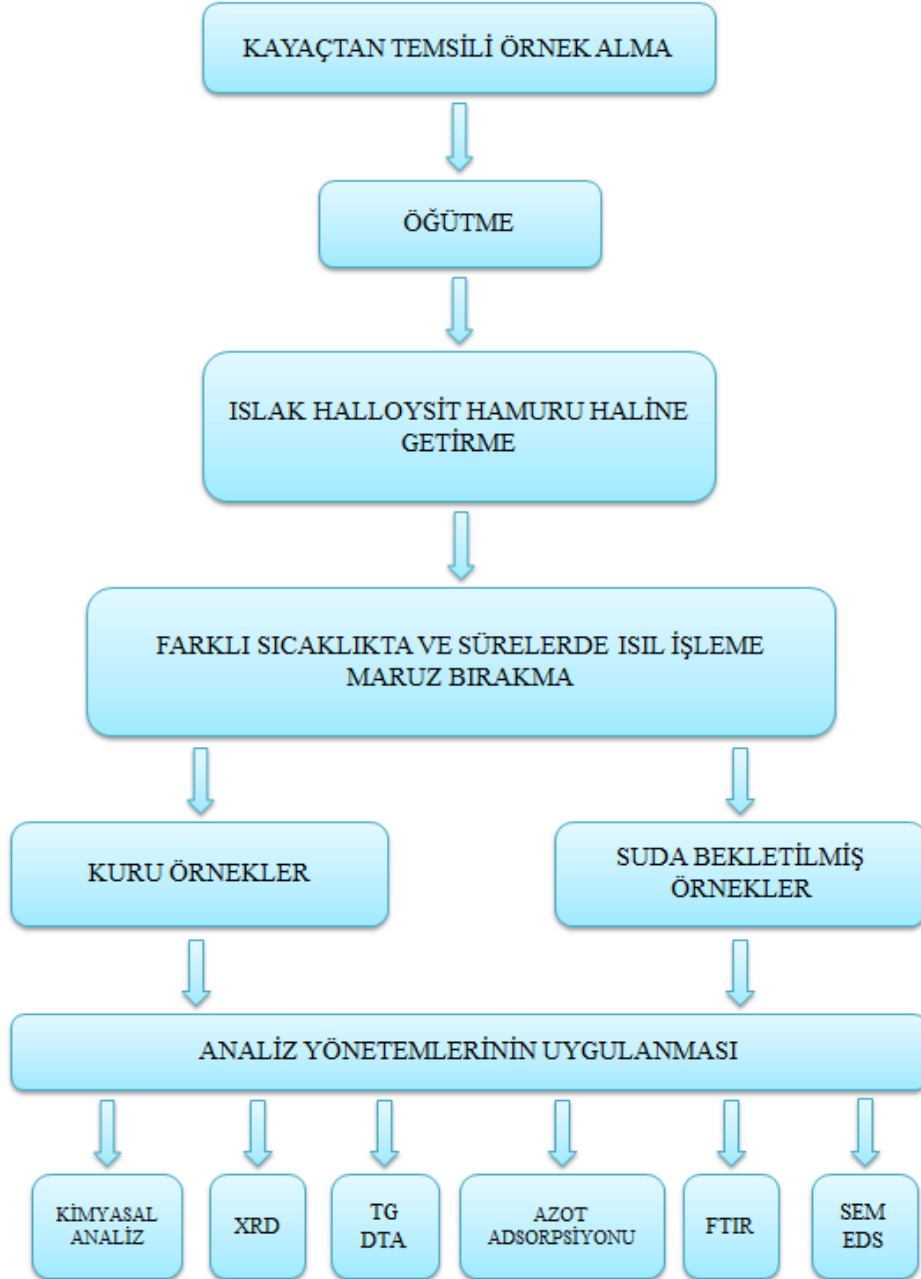
Kaze vd. (2020) tarafından sırasıyla 600, 650, 700 ve 750°C'de kalsine edilmiş Kamerun halloysit kilinden dört meta-halloysit örneği ve ortaya çıkan jeopolimer bağlayıcılar sistematik olarak karakterize edilmiştir. 48 saat boyunca oda sıcaklığında meta-halloysit jeopolimerlerinin reaksiyon kinetiğini ölçmek için izotermal iletim kalorimetrisi (ICC) kullanılmıştır. Reaksiyon hızındaki ve salınan ısıdaki artışın, termal aktivasyon sıcaklığı ile ilişkili olduğu ifade edilmiştir. Tipik olarak, termal aktivasyon sıcaklığındaki artışın (600°C'den 750°C'ye), amorf veya reaktif faz içeriğini MH600'den MH750'ye yükselttiği bulunmuştur. Bu, taze metahalloysit bazlı jeopolimer macunların reolojik davranışında ve sertleşme süresinde bir iyileşme ile sonuçlandığı belirtilmiştir. Sertleştirilmiş meta-halloysit bazlı jeopolimerler, X ışını difraktometrisi ve taramalı elektron mikroskopisine göre; amorf, kompakt ve yoğun olarak ifade edilmiştir. Elde edilen ürünlerin basınç dayanımının, 750°C'ye (180 günde 74 MPa) kadar aktivasyon sıcaklığı ile arttığı, bu

nedenle, oda sıcaklığında kürlen en meta-halloysit jeopolimerinin en yüksek mukavemeti açısından en iyi sıcaklığın 750°C olduğu belirlenmiştir. Ancak GPMH700 ve GPMH750 arasında elde edilen mekanik performansın (%7,3) daha düşük olduğu ortaya konmuştur. Sonuçta, termal olarak aktive edilmiş halloysitin, jeopolimer sentezi için umut verici bir aday gibi görüldüğü ifade edilmiştir.

Pereira vd. (2021) halloysit nanotüplerin (HNT), içi boş boru şeklinde bir yapıya ve $Al_2Si_2O_5(OH).2H_2O$ kimyasal formülüne sahip doğal alüminyum silikat kileri olduğunu belirtmişlerdir. Yüzeyinin seçiciliği, gözenek hacmi ve yüzey alanı gibi bazı özelliklerini iyileştirmek için farklı işlem türlerine izin verdiği ve ayrıca ilaçların ve kurkumin (Cur) gibi biyoaktif bileşiklerin daha verimli bir şekilde içine alınmasını ve salınmasını sağladığını belirtmişlerdir. Çalışmalarında, halloysit nanotüplerini (HNT), kurkuminin eklenmesi için asit muamelesine tabi tutmuşlardır. FTIR, TEM, XRD, SEM-EDS ve azot adsorpsiyon/desorpsiyon analizlerinden, nanotüpler üzerinde HCl ile aktivasyonun, bu malzemelerin tübüler yapısını koruyarak spesifik yüzey alanında, gözenek hacminde ve lümen çapında bir artış elde etmeyi mümkün kıldığını ortaya koymuşlardır. Elde ettikleri sonuçların, HNT'deki asit aktivasyonunun, Cur'nin eklenmesini ve salınmasını desteklediğini gösterdiğini belirterek, bu, antioksidan bileşiklerle tedavide olduğu gibi, biyomedikal alanda da HNTA-C kullanımının araştırılması gerektiğini ortaya koymuşlardır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada kullanılan metodoloji Şekil 3.1 de verilmiştir. Bu aşamaların detayı aşağıda açıklanmıştır.



Şekil 3.1 Çalışmada kullanılan metodolojiyi gösteren akış şeması

3.1 Seçilen Materyal

Bu çalışmada Balıkesir ilinin Turplu yöresine ait temsili halloysit örneği kullanılmıştır. Yeterince ıslak halloysit örneği nazıkçe rendelenip ezilerek hamur haline getirildikten sonra üzerine su eklenerek iyice kapatılan bir kavanozda depolanmıştır.

Doğal, ısıtıl işlem görmüş ve ısıtıl işlem gördükten sonra 24 saat saf suda bekletilerek hazırlanan halloysit örnekleri deneysel çalışmalarda kullanılan materyal olarak seçilmiştir.

3.2 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Halloysit örneklerine ısıtıl işlem uygulamak için Protherm Furnaces Honeywell marka DC1040 model fırın kullanılmıştır. Kızdırılmış örneklerin homojenliğini sağlamak için agat havan ve dar gözenekli elek kullanılmıştır.

3.3 Isıl İşlemler

Isıtma sıcaklıkları 50°C, 80°C, 100°C, 150°C, 175°C, 200°C, 225°C, 250°C, 300°C ve 400°C, her sıcaklıktaki ısıtma süreleri ise 0, 10, 30, 60 ve 120 dakika olarak seçilmiştir. Sabit tutulan sıcaklıklara ulaşıldığında örneklerden biri dışarı alındıktan sonra H00 şeklinde kodlanarak bir desikatöre konulmuştur. Benzer şekilde, her sabit sıcaklıkta seçilen sürelere ulaşıldığında etüvden çıkarılan örnekler sırayla H00, H10, H30, H60, H120 şeklinde kodlanarak aynı desikatöre yerleştirilmiştir. Isıtılan örneklerin her birinden yaklaşık 2g tartılarak saf su içinde 24 saat bekletilmiştir. Isıtma süreleri (0, 10, 20, 30, ...) belirtilerek her sıcaklıkta ısıtıldıktan sonra su içinde tutulan örnekler sırayla SH00, SH10, SH20, SH30, ... şeklinde kodlanmıştır. Isıtılmış ve ısıtıldıktan sonra suda bekletilmiş örneklerin XRD desenleri belirlenmiştir. Suda bekletilmiş olan örneklerin XRD desenleri ıslak halde

çekilmiştir. Elde edilen XRD desenleri incelenerek halloysit-metahalloysit dönüşümünün sıcaklık ve süreye bağlılığı tartışılmıştır.

Halloysit örneklerine uygulanan ısıtma işlem sıcaklıkları ve süreleri Çizelge 3.1’ de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Halloysit örneklerine uygulanan ısıtma işlem sıcaklıkları ve süreleri

Sıcaklık	Zaman (dk)									
50°C	0	10	30	60	120					
80°C	60	120	240	360	420					
100°C	0	10	30	60	90	120	160	200	240	
120°C	60	90	120	140	180					
150°C	30	40	50	60	70					
175°C	25	30	40	50	60					
200°C	0	10	15	25	30	40	50	60	120	
225°C	5	15	25	30	40	50				
250°C	0	5	15	25	30	40				
300°C	0	10	30	60	120					
400°C	0	10	30	60	120					

Halloysit örneklerine 400, 425, 450, 475, 500, 525, 550, 575, 600, 700, 800, 900, 950, 1000, 1050, 1100, 1150 ve 1200°C sıcaklıklarda 2 saat boyunca ısıtma işlem uygulanmıştır. Isıtma işlem uygulanarak kızdırılmış örneklerin XRD desenleri incelenerek uygun sıcaklıklardaki örnekler seçilerek kimyasal analiz, XRD, termal analiz, azot adsorpsiyonu, FTIR ve SEM/EDS analizleri yapılmıştır.

3.4 Enstrümantel Analiz Yöntemleri

3.4.1 Kimyasal Analiz (KA)

Doğal ve ısıtılmış işlem görmüş halloysit örnekleri bir Hitachi Z-8200 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi kullanılarak analiz edilmiştir. Göz açıklığı 0,149 nm olan elekten tümü geçecek şekilde öğütülen doğal ve ısıtılmış işlem görmüş halloysit örnekleri sıcaklığı 105°C'a ayarlanmış bir etüvde sabit tartıma getirilmiştir. Belli kütledeki örnek 1000°C'ta 2 saat tutulduktan sonra tartımla belirlenen kütledeki azalma kızdırma kaybı (LOI) olarak alınmıştır. Geriye kalan örnek içindeki SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃'ün kütle yüzdeleri atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile belirlenmiştir.

3.4.2 X- ışınları Difraksiyonu (XRD)

Doğal ve ısıtılmış işlem görmüş halloysit örneklerinin X-ışınları kırınım (XRD) desenleri dalga boyu $\lambda=0,15405$ nm ve birinci mertabeden parıldama açıları ($n=1$) olan Cu anotlu Rigaku Miniflex model XRD cihazı ile belirlemiştir.

Halloysit içinde bulunan kil mineralleri veya kil dışı minerallerin yüzeylerinden parıldayan ışınların şiddetine bağlı olarak oluşan XRD piklerinin maksimumlarına karşılık gelen 2θ açıları grafikten okunarak Bragg denklemi ile $2d\sin\theta=n\lambda$ düzlemler arasındaki d uzaklıkları hesaplanmıştır (Brindley and Brown 1980). Her mineral için karakteristik olan bu d uzaklıkları yardımıyla halloysit örneğinin metahalloysit dönüşümleri de belirlenmiştir.

3.4.3 Termogravimetrik Analiz (TG) ve Diferansiyel Termal analiz (DTA)

Doğal halloysit ve ısıtılmış olarak 2 saat boyunca işlenmiş örnekler arasından seçilen halloysitler Setaram Labsys SETSYS-1780 cihazı kullanılarak termal analiz eğrileri elde edilmiştir. Örneklerin DTA/TG eğrileri normal atmosfer koşullarında $\beta=10^\circ\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızıyla belirlenmiştir.

3.4.4 Azot Adsorpsiyon- Desorpsiyonu (N₂-AD)

Nova 2200 Surface Area&Pore Size Analyzer (Quantachrome, USA) cihazı kullanılarak azot adsorpsiyonu yapılmıştır. Doğal halloysit ve 200°C, 800°C, 1000°C ve 1100°C ısıtıl işlem görmüş halloysit örnekleri üzerinde azotun 77 K'deki adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi belirlenmiştir.

Adsorpsiyon ölçümüne başlamadan önce örnekler cihazın degas ünitesinde 200°C de vakum altında 4 saat ısıtılarak gözeneklerde bulunması olası su ve diğer uçucu maddeler uzaklaştırılmıştır. Bu işlemten sonra tartılarak öncellerin kütlesi belirlenmiştir. Cihazın analiz ünitesine yerleştirilen örnekler ile azotun 77K deki adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi belirlenmiştir.

3.4.5 FTIR Spektroskopisi

Doğal halloysit ve ısıtılarak işlenmiş örneklerden 200°C, 300°C, 400°C,...,1100°C'de 2 saat işlenmiş olan örnekler seçilmiştir. Seçilen örneklerin kimyasal yapısını aydınlatmak için yararlanılan FTIR spektrumları; KBr pelleti hazırlanarak ve Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü) ile Shimadzu Infinity FTIR Spectrometer (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü) spektrometre cihazlarının ATR kitleri kullanılarak incelenmiştir.

3.4.6 Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS)

Doğal ve ısıtıl işlem görmüş örnekler arasından seçilen halloysitlerin morfolojisi, SEM ve EDS analizleri FEI Inspect F50 analiz sistemi kullanılarak yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1 Isıl İşlem

Doğal halloysit örneklerinin 50-1200°C aralığında değiştirilen farklı sıcaklıklarda 0-240 dakika aralığındaki değişik sürelerle ısıtıldıktan sonra XRD, TG/DTA, N₂ adsorpsiyonu, FTIR, SEM ve EDS yöntemleri ile incelenmiştir.

4.2 Kimyasal Analiz (KA)

Kimyasal analiz sonucu elde edilen yüzdelere Çizelge 4.1’de verilmiştir. Bu sonuca göre, materyal olarak kullanılan halloysitin ideal kimyasal bileşime sahip olduğu, yani başka bir kil veya kil dışı minerali safsızlık olarak içermediği anlaşılmaktadır. Az ölçüdeki Fe₂O₃, oktahedral katmandaki Al³⁺ iyonları yerine Fe³⁺ iyonlarının doğal olarak geçmiş olmasından kaynaklanmaktadır. Büyük ölçüdeki su, kristal suyu yanında nanogözeneklerde kılcal olarak yoğunlaşmış olan zeolitik sudan kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4. 1 Doğal halloysit örneğinin kimyasal analizi

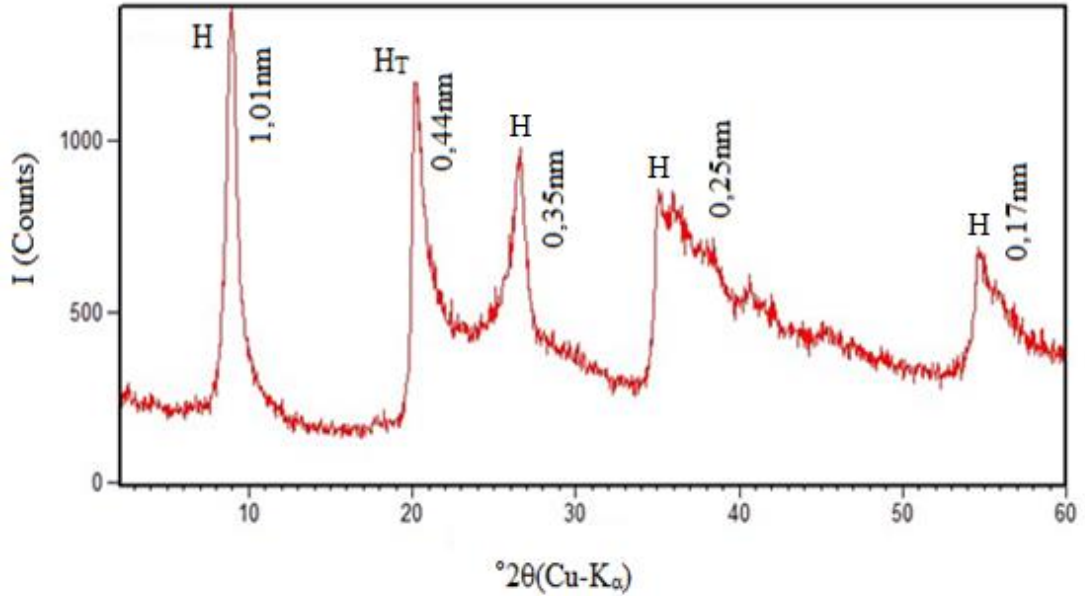
BİLEŞEN	KÜTLESEL %
Al ₂ O ₃	35,83
SiO ₂	44,34
Fe ₂ O ₃	1,57
LOI	18,26

Kimyasal analiz verileri bileşiklere ilişkin sabit kütle oranları yasası uyarınca halloysitin kapalı formülü Si₄Al₄O₁₀(OH)₈.4H₂O olarak bulunmuştur.

4.3 X-ışınları Difraksiyonu (XRD)

Literatürden sağlanan standart XRD desenleri ile bu çalışmada elde edilenler kıyaslanarak, ısıtım sıcaklık ve süresinin halloysitin kristal yapısı üzerine etkisi aşağıdaki gibi sırayla tartışılmıştır.

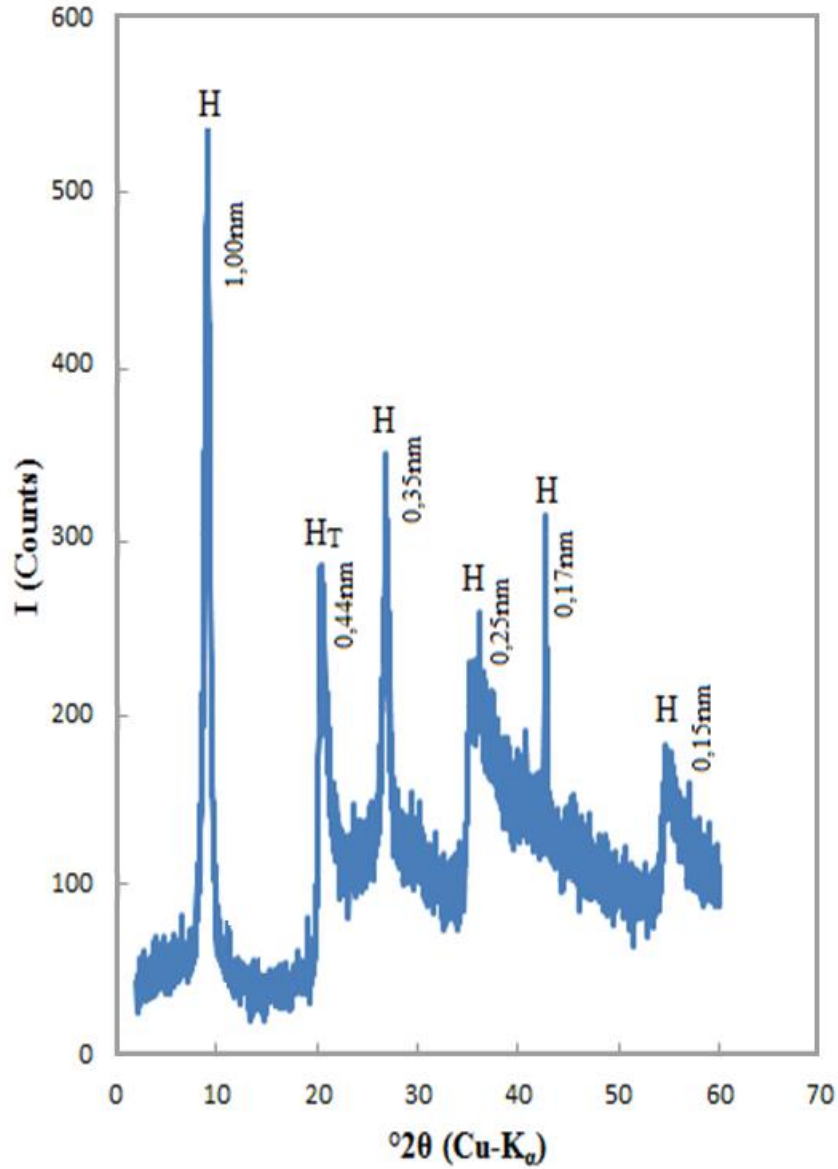
Doğal halloysite ile ilgili XRD deseni Şekil 4.1’de verilmiştir. Buna göre halloysitin 5 karakteristik XRD piki bulunmaktadır. Şiddeti en yüksek olan $2\theta=10^\circ$ konumundaki piki en karakteristik olanıdır. Bu pik Miller indisleri 001 olan ardı ardına paralel düzlemlerden yansıyan $\text{Cu-K}\alpha$, X ışınlarının girişiminden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.1’de gözlenen H_T ise halloysitin nanotüplü yapısını göstermektedir. Halloysit kristaline ilişkin ardı ardına gelen diğer paralel düzlemlerden yansıyan X ışınlarının girişimi ile oluşan piklerin konumları ve bu düzlemler arasındaki uzaklıklar Şekil 4.1’de görülmektedir.



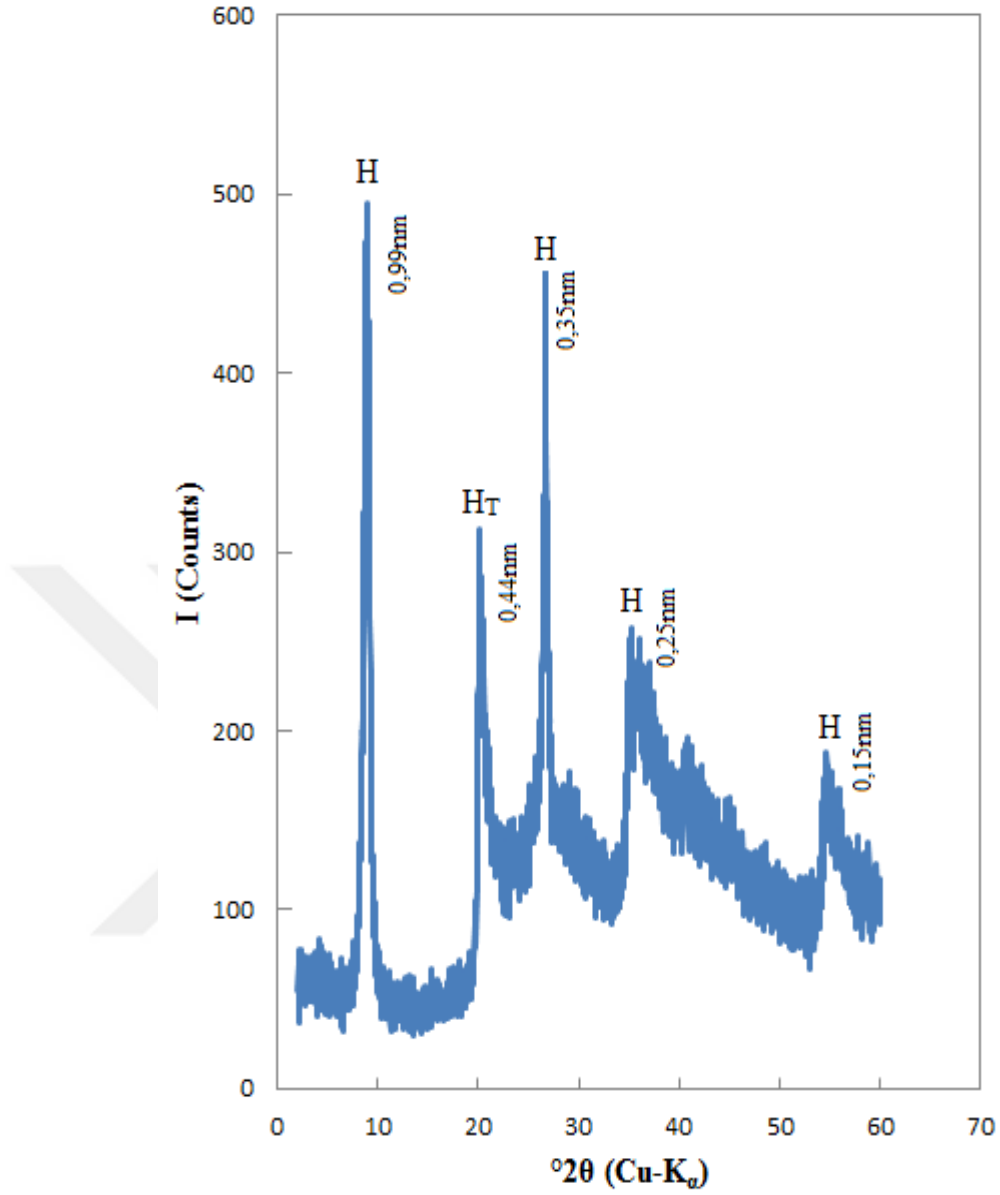
Şekil 4.1 Doğal halloysite ait XRD deseni

4.3.1 Halloysit- Metahalloysit dönüşümü

Sıcaklığı 50°C olana dek bir etüvde ısıtılan doğal halloysit örneğinin XRD deseni Şekil 4.2’de verilmiştir. Pikler üzerine, yansımaların olduğu paralel yüzeyler arasındaki uzaklıklar yazılmıştır. Diğer kil ve kil dışı minerallerine ilişkin piklerin yokluğu doğal halloysitin yüksek saflıkta bir kil minerali olduğunu göstermektedir.



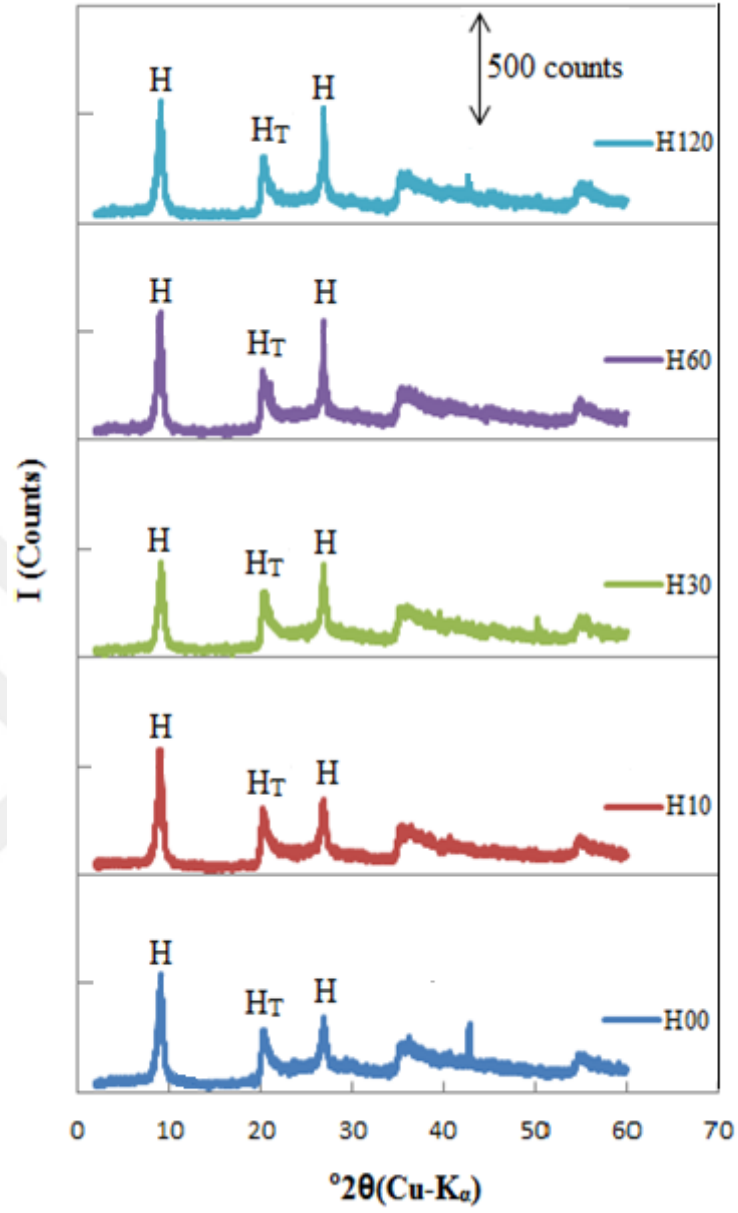
Şekil 4.2 50°C de 0 dakika ısıtılan kuru halloysit örneğine ait XRD deseni



Şekil 4.3 50°C olana dek ısıtıldıktan sonra suda bekletilen halloysitin XRD deseni

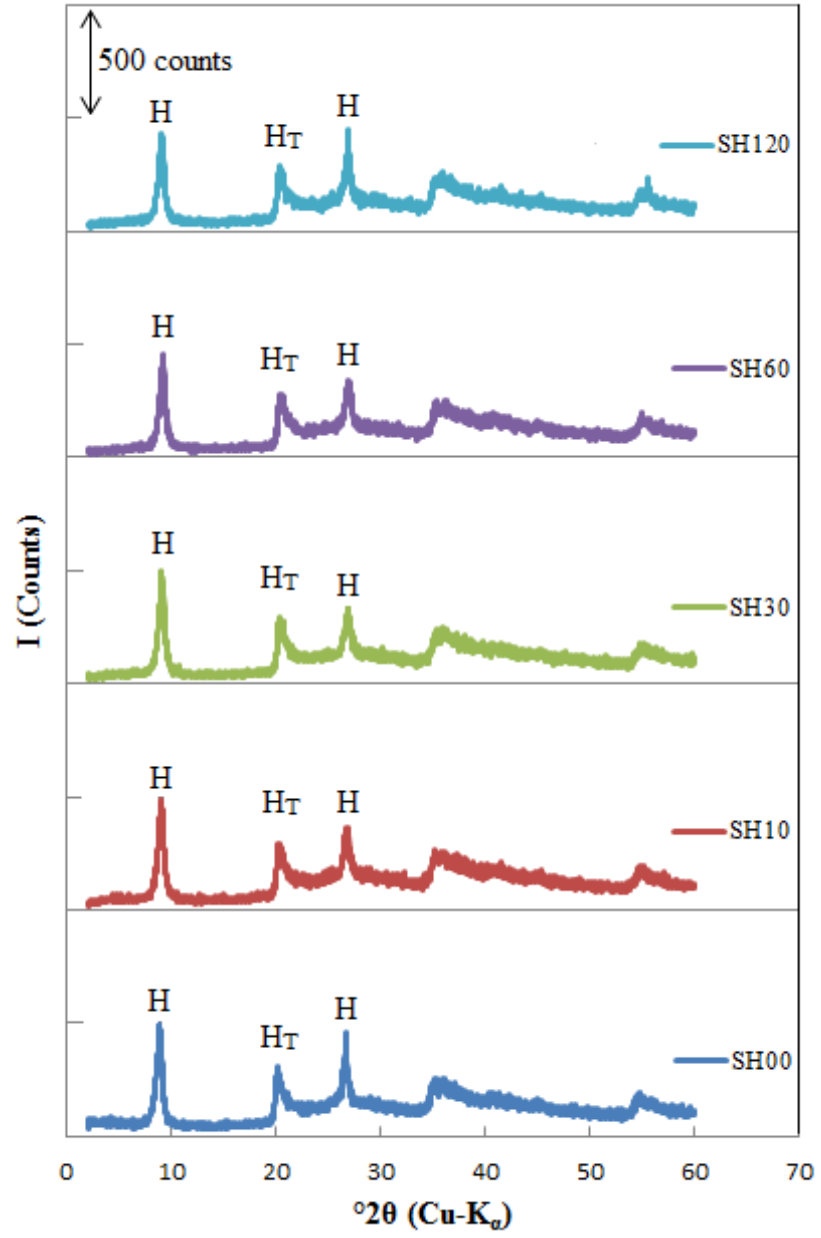
Sıcaklığı 50°C olana dek ısıtılan doğal halloysitin su içinde tutulduktan sonraki XRD deseni Şekil 4.3’de verilmiştir. Su içinde bekletmenin kristal yapı üzerinde bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

Sıcaklık 50°C’de sabit tutularak 0, 10, 30, 60 ve 120 dakika ısıtılan halloysit örneklerinin XRD desenleri Şekil 4.4’de verilmiştir. Buna göre, 120 dakikaya dek 50°C’de yapılan ısıtılma işlemlerin halloysitin kristal yapısına etkisi olmamaktadır.



Şekil 4.4 50°C de farklı sürelerle ısıtılan halloysit örneklerine ilişkin XRD desenleri

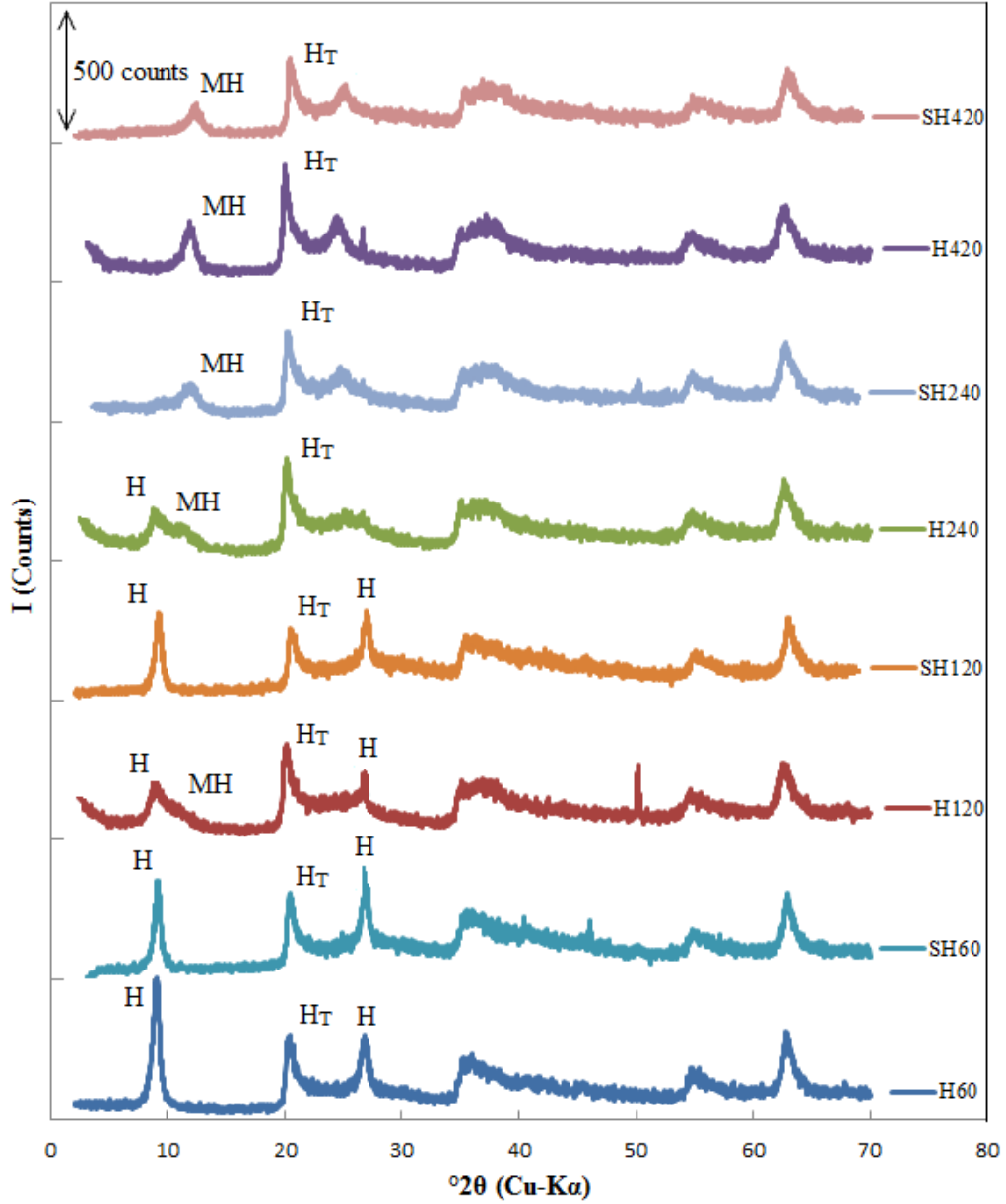
Sıcaklığı 50°C olana dek farklı sürelerle ısıtılan örneklerin su içinde bekletildikten sonra belirlenen XRD desenleri Şekil 4.5’de verilmiştir.



Şekil 4.5 Sıcaklık 50°C olana dek farklı sürelerde ısıtılan örneklerin su içinde tutulduktan sonraki XRD desenleri

Sıcaklık 50°C’de sabit tutularak 0, 10, 30, 60 ve 120 dakika ısıtılan halloysit örneklerinin saf su içerisinde bekletildikten sonra çekilen XRD desenleri Şekil 4.5’de verilmiştir. Buna göre, 120 dakikaya dek 50°C’de yapılan ısıtıl işlemlerin halloysitin kristal yapısına etkisi olmamaktadır.

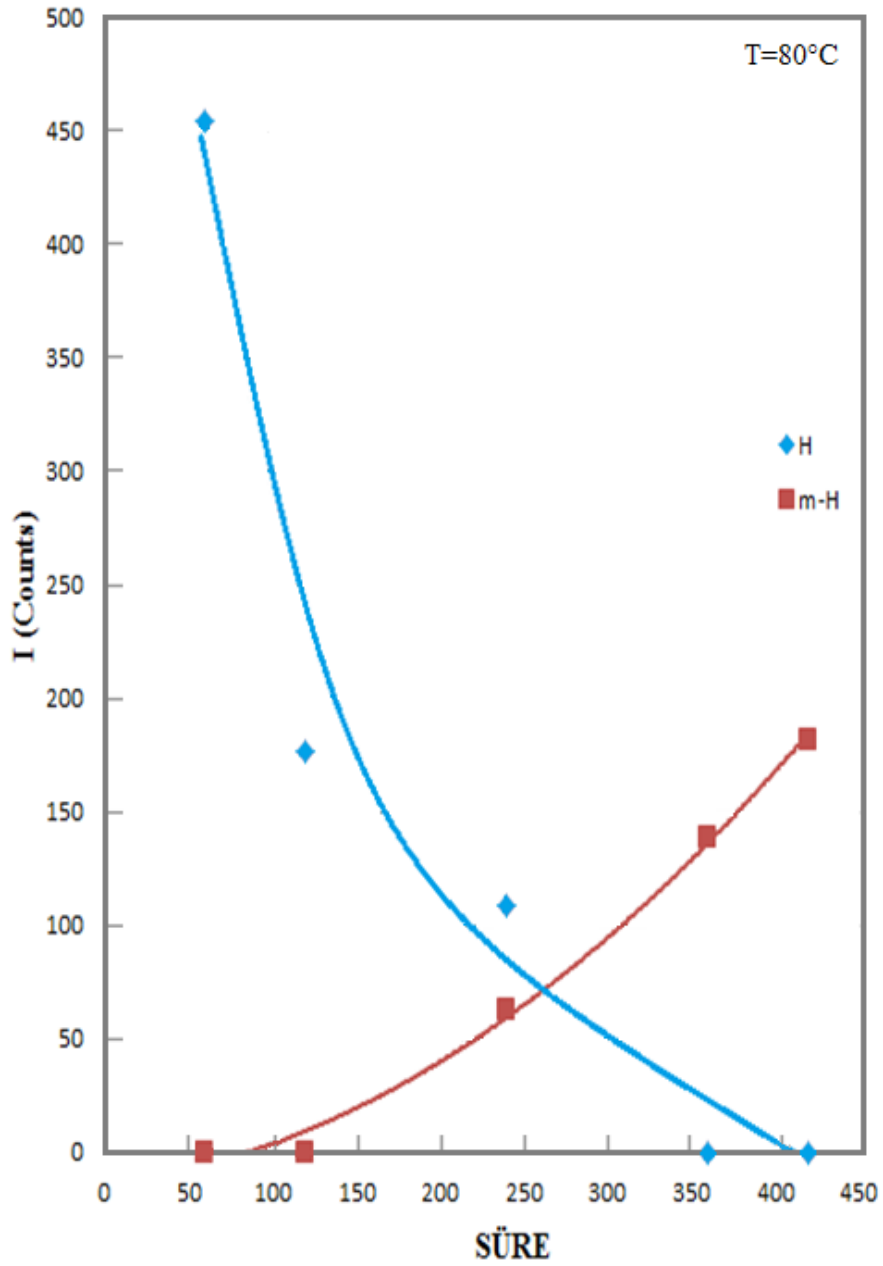
Sıcaklık 80°C’de sabit tutularak 420 dakikaya dek farklı sürelerde ısıtılan örneklerin (H) yanısıra onların su içinde bekletilmesiyle (SH) elde edilen halloysit örneklerinin XRD desenleri Şekil 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.6 Farklı sürelerle 80°C’de ısıtılan ve onların su içinde bekletilmesi ile elde edilen örneklerin XRD desenleri

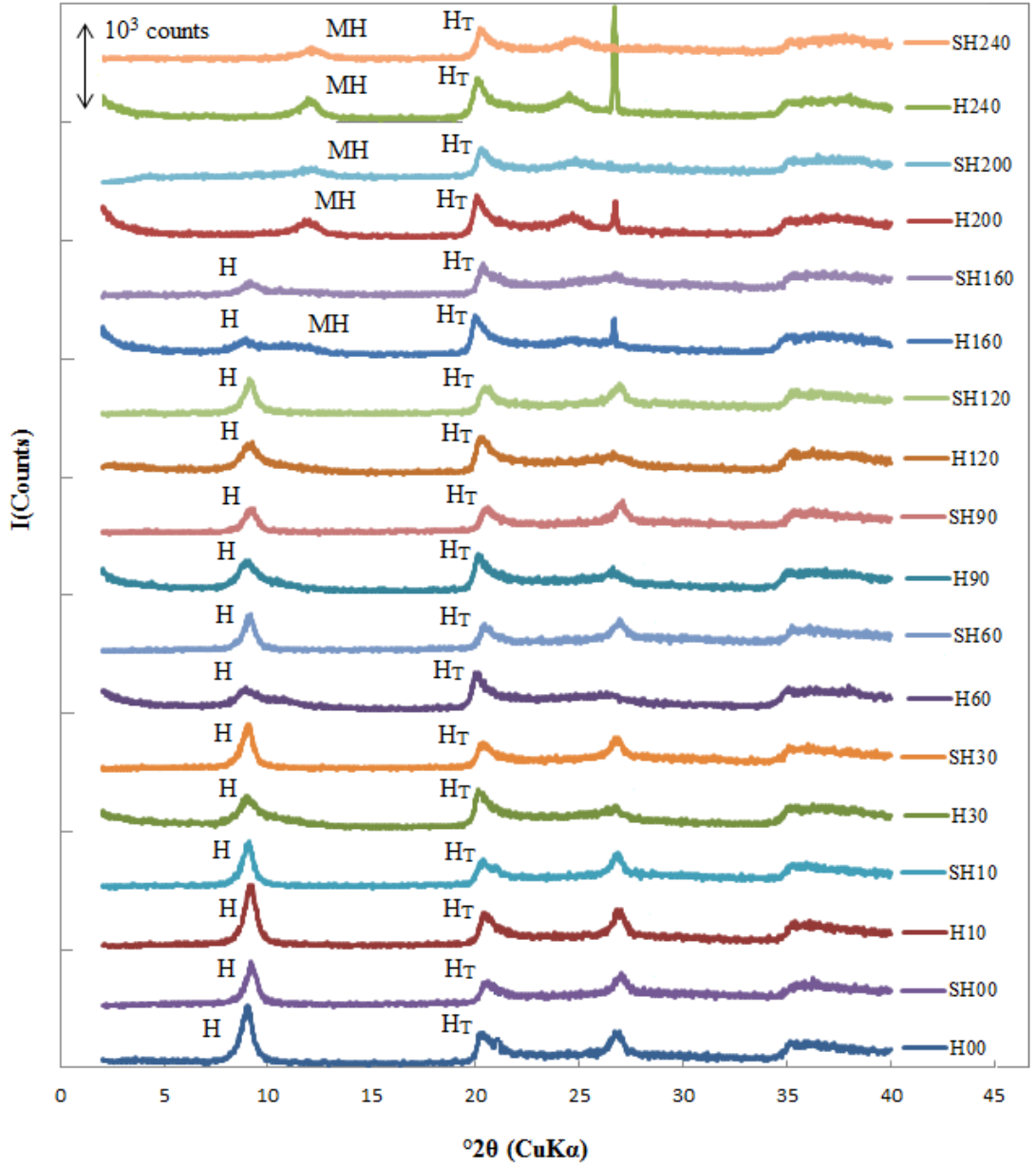
Şekil 4.6 incelendiğinde, 80°C’de 240 dakikanın üzerinde ısıtma sırasında halloysit tümüyle metahalloysite dönüştüğü görülmektedir.

Pik yükseklikleri göz önüne alınarak, halloysitin metahalloysite dönüşümünün ısıtma süresi ile değişimi Şekil 4.7’de verilmiştir. Halloysit pik şiddetindeki düşme hızı, metahalloysit pik şiddetindeki artma hızına göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Metahalloysitin 001 düzlemlerinden yansıyan ışınların oluşturduğu en karakteristik pik şiddeti, halloysitin pik şiddetine göre daha düşük olmaktadır.



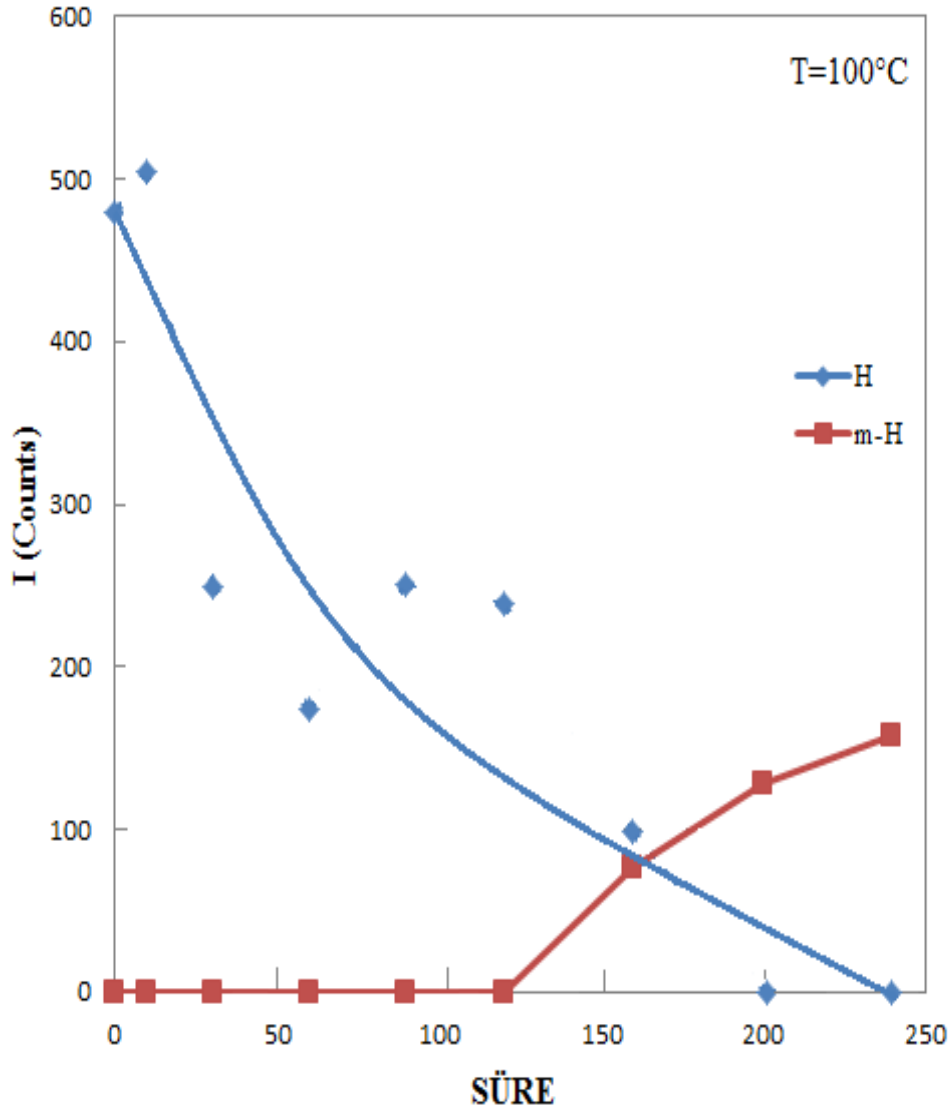
Şekil 4. 7 Sıcaklık 80°C’de sabit tutularak ısıtma sırasında halloysit ve metahalloysit piklerinin süre ile değişimi

Sıcaklık 100°C’de sabit tutularak farklı sürelerde ısıtılan doğal halloysitler ve onların su içinde bekletilen örneklerinin XRD desenleri Şekil 4.8’de verilmiştir. Isıtma süresi uzadıkça metahalloysite dönüşümün arttığı görülmektedir. Dönüşme sırasında halloysit ve metahalloysit karakteristik pik şiddetlerinin ısıtma süresi ile değişimi Şekil 4.9 ve Şekil 4.10’da görülmektedir.

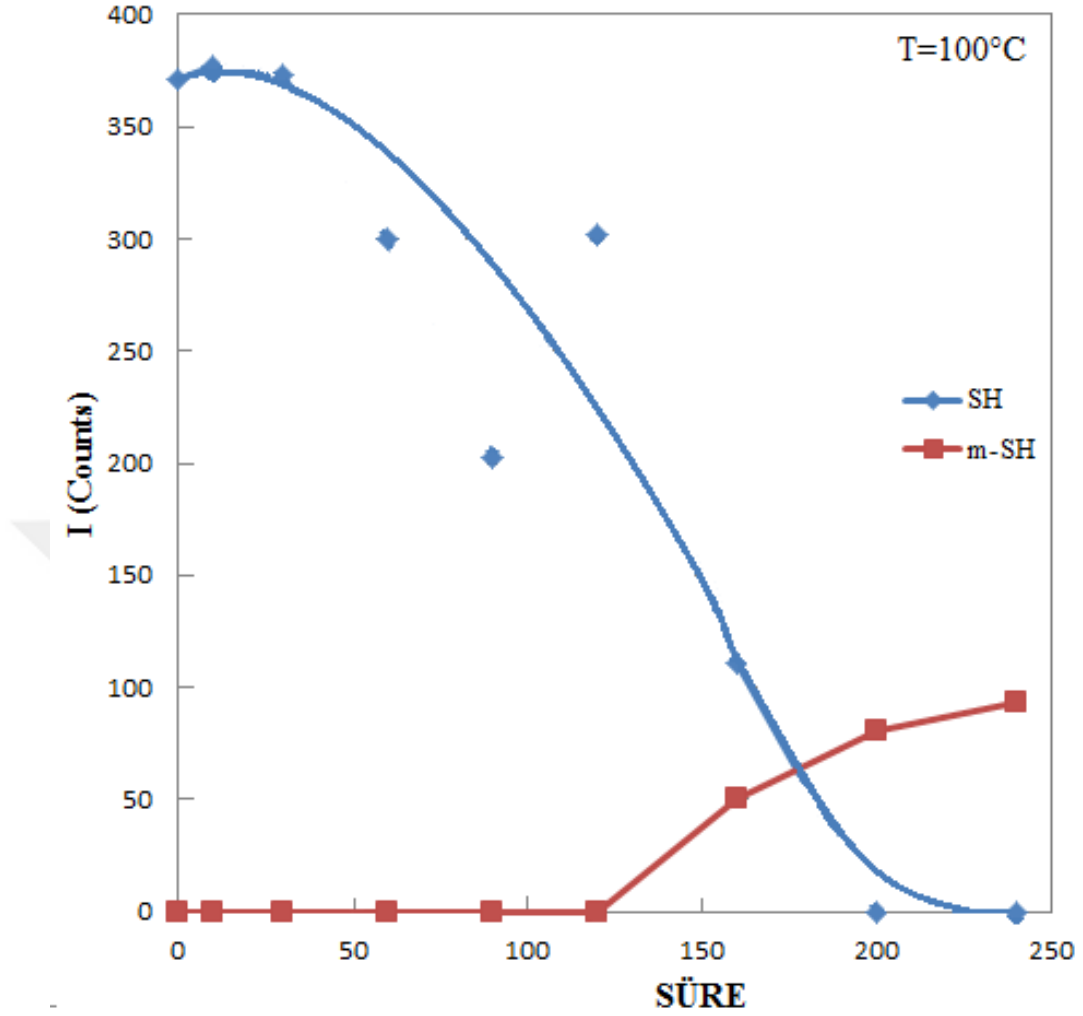


Şekil 4.8 Belli sürelerle 100°C’de ısıtılan ve onların suda bekletilen örneklerinin XRD desenleri

100°C de sabit sıcaklıkta, farklı sürelerde yapılan ısıt işlemlerin sulu ve kuru örneklerin XRD desenlerinin incelendiği Şekil 4.9'da görüldüğü gibi 120 dakikaya kadar ortamda sadece halloysit pikleri XRD desenlerinde bulunurken 120-200 dakika arasında ortamda halloysit ve metahalloysit pikleri birlikte bulunmaktadır. 200 dakikadan sonra ise ortamda sadece metahalloysit pikleri yer almaktadır.



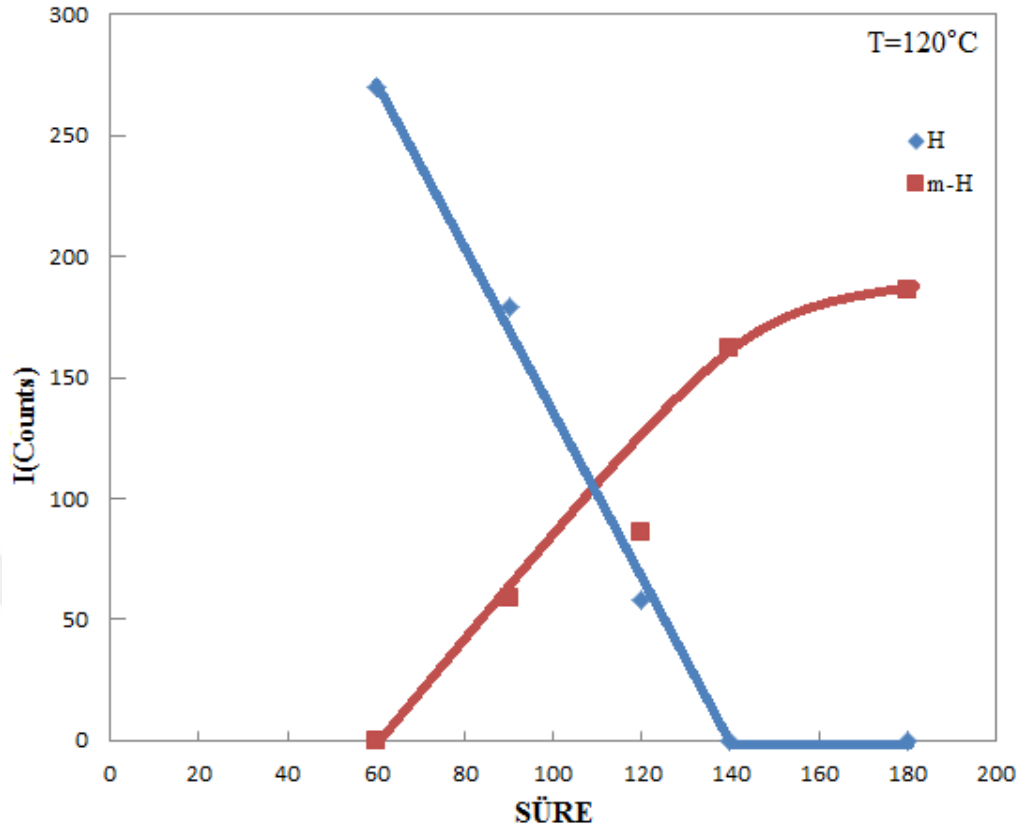
Şekil 4.9 Sıcaklık 100°C iken gerçekleşen dönüşüm sırasında halloysit ve metahalloysit karakteristik pik şiddetlerinin ısıtma süresi ile değişimi



Şekil 4.10 Sıcaklık 100°C’de sabit tutularak farklı sürelerde ısıtılan halloysit örneklerinin su içinde bekletildikten sonra çekilen XRD desenlerindeki karakteristik halloysit ve metahalloysit pik yüksekliklerinin ısıtma süresi ile değişimi

Şekil 4.9 ve Şekil 4.10’daki karakteristik pik şiddetlerinin ısıtma süresi ile benzer şekilde değişmesi, halloysite ilişkin kristal suyunun 100°C’de tersinmez olarak uzaklaştığını göstermektedir. Çünkü, su içinde bekletildiğinde kristal suyu oluşmamakta, yani metahalloysit halloysite geri dönüşmemektedir.

Sıcaklık 120°C’de sabit tutularak ısıtılan örneklerin XRD desenlerinden belirlenen karakteristik halloysit ve metahalloysit pik şiddetlerinin ısıtma süresi ile değişimi Şekil 4.11’da verilmiştir.



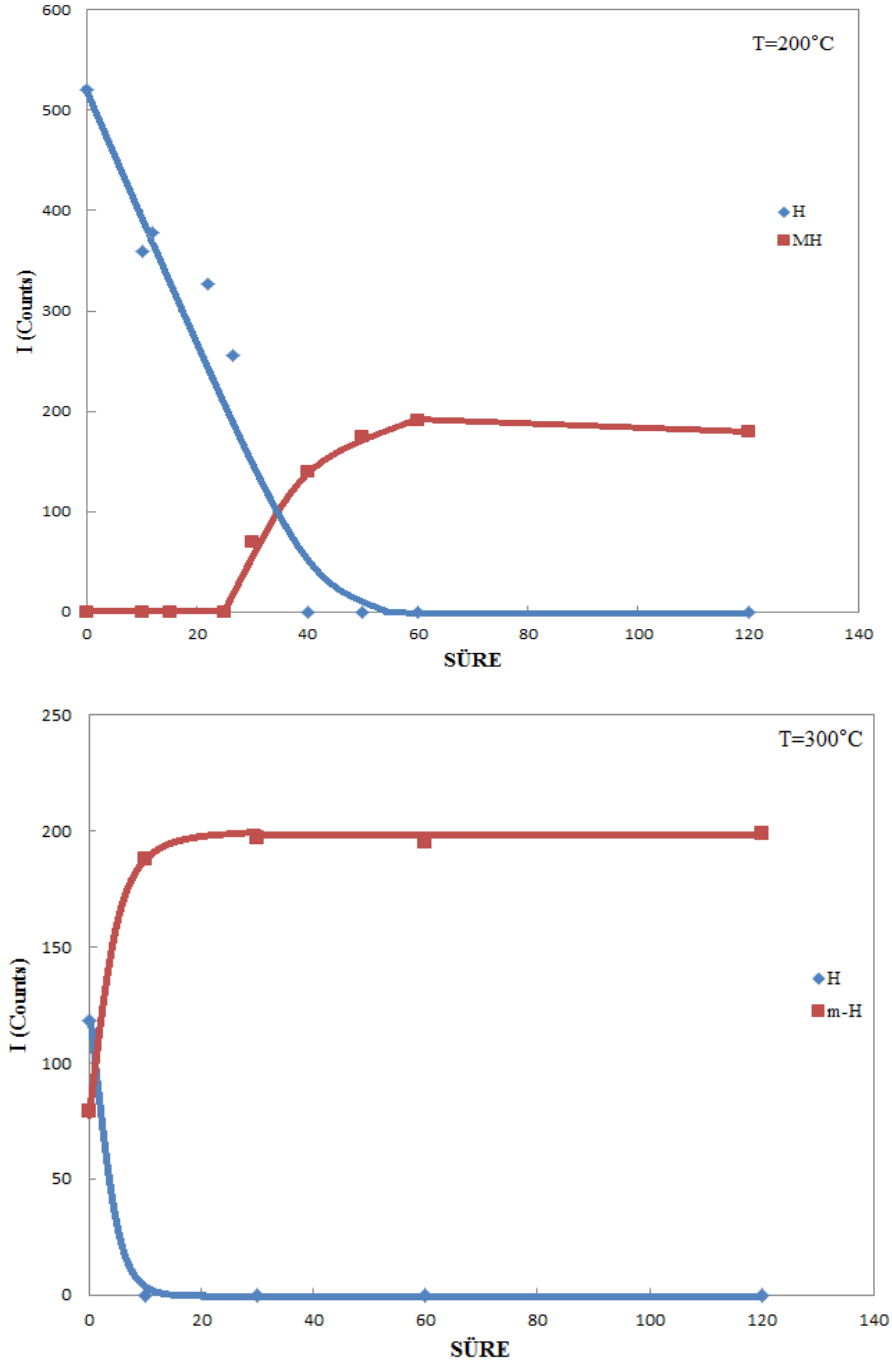
Şekil 4.11 $120^{\circ}C$ 'de halloysit ve metahalloysit pik şiddetlerinin ısıtma süresi ile değişimi

Şekil 4.11 incelendiğinde, $120^{\circ}C$ 'de yapılan ısıtmalarda 60 dakikadan sonra metahalloysit oluşumu başladığı, 140 dakikaya gelindiğinde ortamdaki halloysitlerin tamamı metahalloysite dönüştüğü görülmektedir.

Sıcaklık $150-400^{\circ}C$ arasında sabit tutularak gitgide artan sürelerde yürütülen termal işlemler sırasında ortaya çıkan örneklerle ilişkin XRD desenleri de benzer şekilde değerlendirilmiştir.

Pik şiddetlerinin zamanla değişimini gösteren eğrilerin gitgide daha yüksek eğimle değişmesi halloysit metahalloysit dönüşümünün hem sıcaklık hem de ısıtma süresi ile daha hızlı değiştiğini göstermektedir.

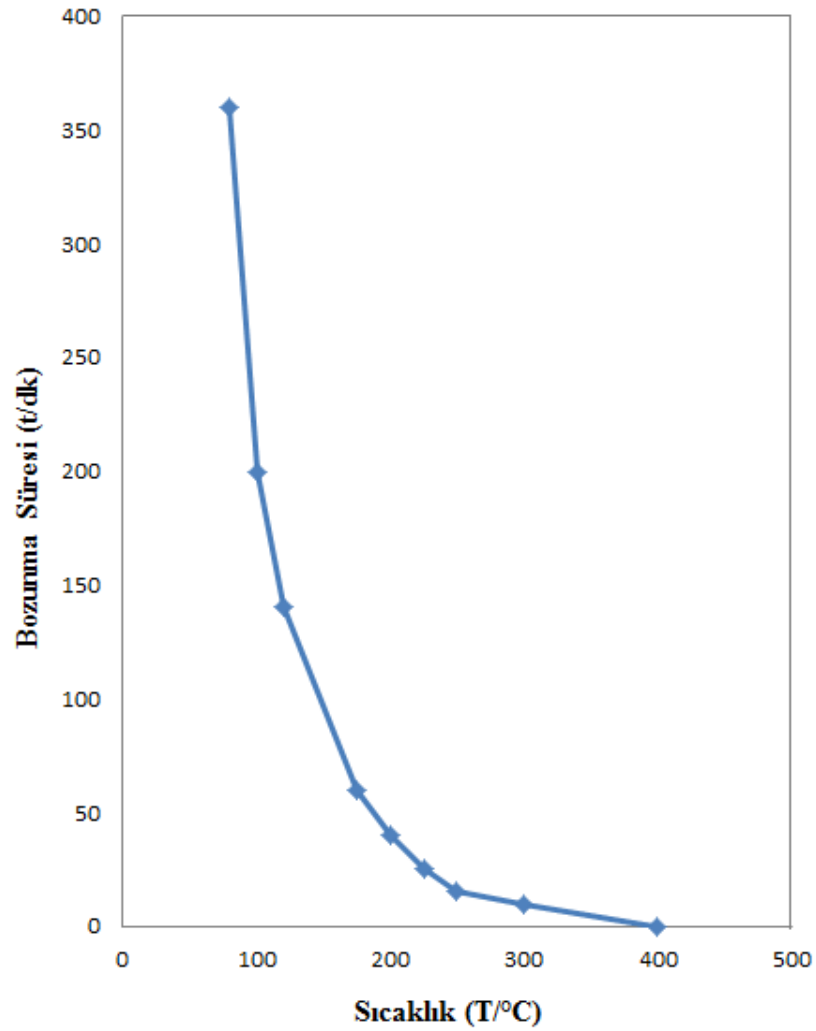
Daha yüksek sıcaklıklarda yürütülen ısıtma işlemleri sırasında halloysit ve metahalloysite ilişkin karakteristik pik şiddetleri süre ile benzer şekilde değişmektedir. Bunlardan 200 ve 300°C’de belirlenenler Şekil 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.12 Sıcaklık 200 ve 300°C’de sabit tutularak yapılan ısıtma işlemleri sırasında halloysit ve metahalloysit karakteristik pik şiddetlerinin ısıtma süresi ile değişimi

Şekil 4.12’de verilen grafikler halloysitin tersinmez olarak metahalloysite dönüşümünün sıcaklık ve ısıtma süresine bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Diğer taraftan, yükselen sıcaklıkla dönüşüm süresinin gitgide düşerek 300°C civarında sıfıra yaklaştığı görülmektedir.

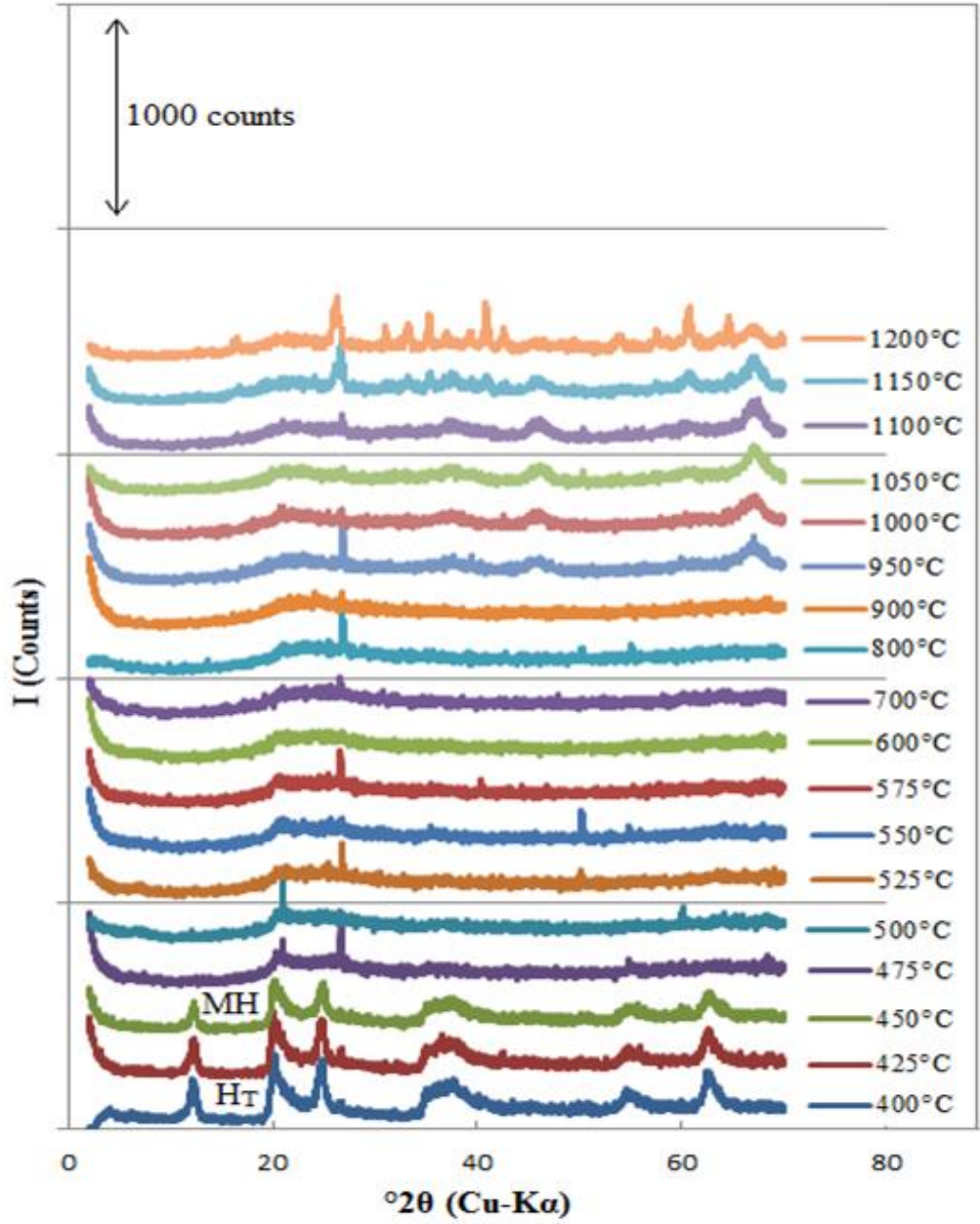
Halloysitin 50°C’den 400°C’ye kadar ısıtma işlem görmüş kuru ve sulu örneklerinin metahalloysite dönüşüm sürelerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 4.13’de verilmiştir.



Şekil 4.13 Halloysitin metahalloysite tümüyle dönüşme sürelerinin ısıtma sıcaklığı ile değişimi

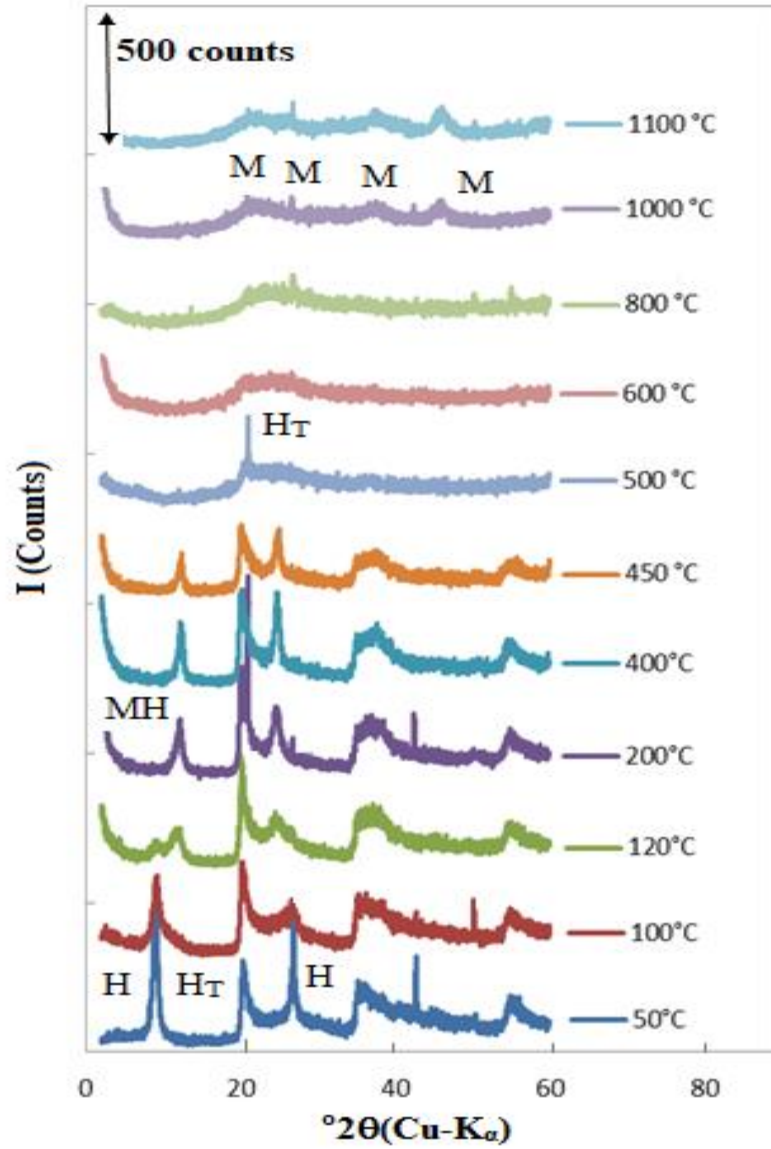
4.3.2 Halloysitin kristal yapısının sıcaklıkla değişimi

5'er gram halloysite 200, 300, 400, 425, 450, 475, 500, 525, 550, 575, 600, 700, 800, 900, 950, 1000, 1050, 1100, 1200°C olarak belirlenen sıcaklıklarda 2 saat boyunca ısıtıl işlem uygulanmıştır. Kızdırılmış örnekler olabildiğince ezilerek toz haline getirildikten sonra belirlenen XRD desenleri Şekil 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.14 400-1200°C de 2 saat ısıtılan halloysit örneklerinin XRD deseni

Halloysitin kristalliğini temsil eden H_T piki sıcaklık yükseldikçe gitgide bozulmaktadır. 600°C'den itibaren hızla pik şiddeti azalırken 1000°C'de ortadan kalkmaktadır.



Şekil 4.15 50-1100°C de 2 saat ısıtılan halloysitlerin arasından seçilen örneklerin XRD deseni

Sabit bir sürede sıcaklığın halloysit örnekleri üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla, 2 saatlik sürede 50-1100°C de arasında halloysit örnekleri ısıtılma maruz bırakılmıştır. Isıtılma maruz bırakılan örneklerin XRD desenleri incelendiğinde (Şekil 4.15) 120°C ye kadar sadece halloysit piki gözlenirken

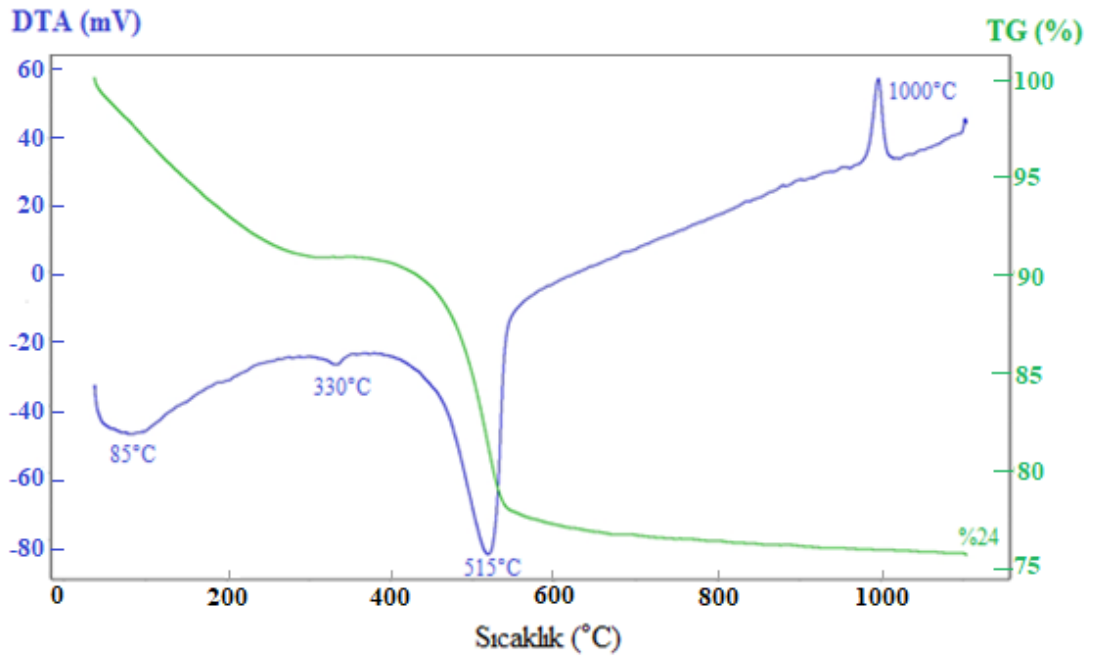
120°C’de metahalloysit oluşumu başlamış ve halloysit metahalloysit karışımı piklerde görülmeye başlanmıştır. 200°C de halloysit piki kaybolurken metahalloysit piki XRD desenlerinde belirgin olarak gözlenmiştir. Bu durum, 450°C ye kadar devam etmiş 500°C’de ise metahalloysit piki tamamen ortadan kalkmıştır. Sıcaklığın 1000°C’ün üzerine çıkmasıyla kimyasal formülü $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ olan mullit (M) minerali ortaya çıkmaktadır.



4.4 Termogravimetrik Analiz (TG) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

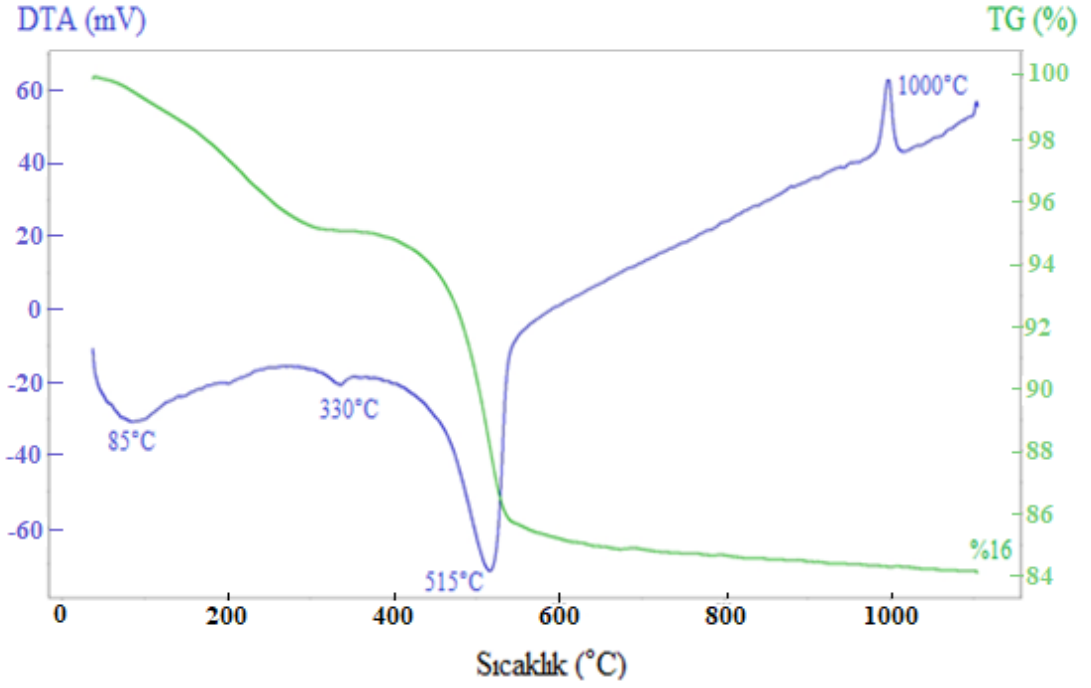
Bugüne kadar yapılan çalışmalar incelendiğinde, birkaç deneysel ve teorik yoruma rağmen, halloysit kristalinin termal bozunması için sayısal analizin henüz kapsamlı bir şekilde tartışılmadığı görülmüştür. Bu nedenle, bu tez çalışmasının temel amaçlarından bir tanesi, termal analiz verilerini kullanarak halloysitin dehidratasyon ve dehidroksilasyona bağlı termal bozunması için bazı fizikokimyasal parametreleri tahmin etmektir.

Doğal halloysitin TG/DTA eğrisi Şekil 4.16'da verilmiştir. Kristal suyun iki aşamalı dehidratasyonu ve dehidroksilasyonu endotermik iken, Şekil 4.16'da görüldüğü gibi termal ayrışması büyük ölçüde ekzotermiktir.



Şekil 4.16 Doğal halloysit örneğinin TG/DTA eğrisi

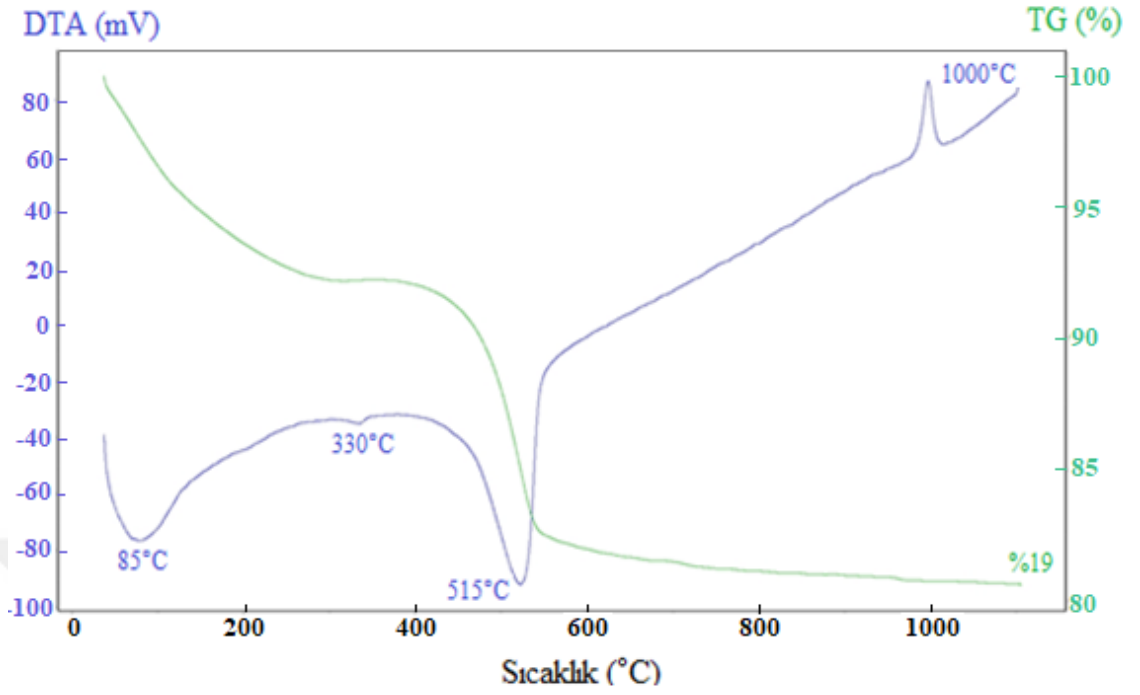
Şekil 4.16 incelendiğinde TG eğrilerinden toplam kütle kaybı %24 olduğu, DTA eğrilerinden ise adsorplanmış suyun uzaklaşması sonucu gözlenen ilk endotermik pikin 85°C’de, tabakalar arası suyun uzaklaşması sonucu gözlenen pikin ise 330°C’de olduğu görülmektedir. Dehidroksilasyona ait pik ise 515°C’ gözlenmiştir.



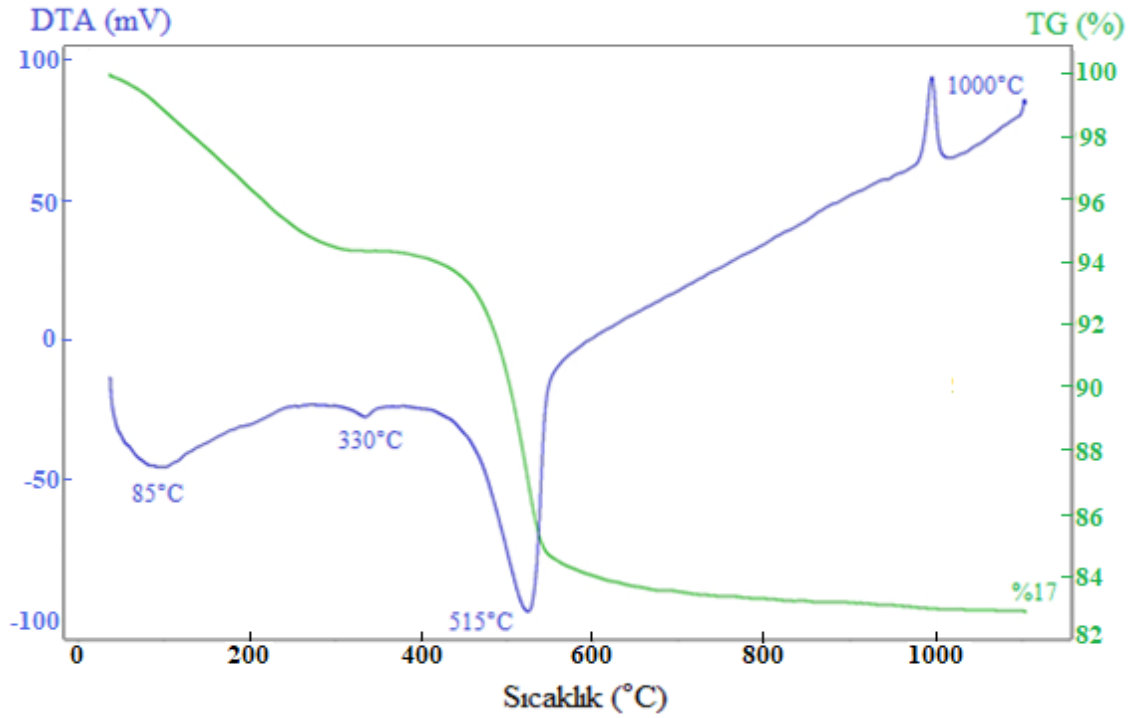
Şekil 4.17 200°C de 2 saat ısıtıl işlem görmüş halloysit örneğinin TG/DTA eğrisi

Halloysit örneğinin 200°C de 2 saat ısıtıl işlem gördükten sonra elde edilen TG/DTA eğrisi Şekil 4.17’de verilmiştir. TG eğrisi incelendiğinde toplam kütle kaybının %16 olduğu görülmüştür. DTA eğrisi incelendiğinde ise doğal halloysite ait DTA eğrisinde görüldüğü gibi adsorplanmış suyun uzaklaşması sonucu gözlenen ilk endotermik pikin 85°C’de, tabakalar arası suyun uzaklaşması sonucu gözlenen pikin ise 330°C’de olduğu görülmektedir. Dehidroksilasyona ait endotermik pik ise 515°C’de gözlenmiştir.

Sıcaklık 300°C ve 400°C’de sabit tutularak yapılan ısıtıl işlemler sonrasında elde edilen halloysit örneğine ait TG/DTA eğrileri Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da verilmiştir.



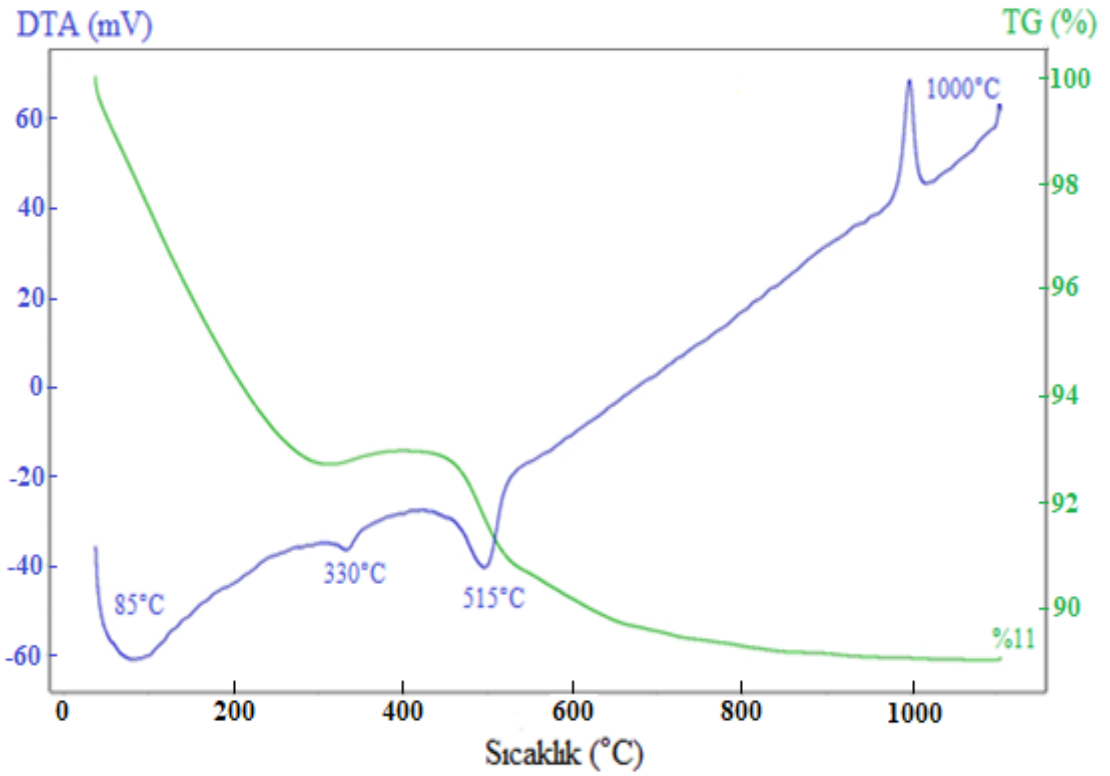
Şekil 4.18 300°C de 2 saat ısıtıl işlem görmüş halloysit örneğinin TG/DTA eğrisi



Şekil 4.19 400°C de 2 saat ısıtıl işlem görmüş halloysit örneğinin TG/DTA eğrisi

Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da verilen 300°C ve 400°C’de 2 saat ısıtım görmüş halloysit örneğinin TG/DTA eğrileri incelendiğinde verilerin oldukça benzer olduğu görülmektedir. TG eğrileri incelendiğinde toplam kütle kaybının 300°C’de %19, 400°C’de ise %17 olduğu görülmüştür. DTA eğrileri incelendiğinde ise adsorplanmış suyun uzaklaşması sonucu gözlenen ilk endotermik pikin 85°C’de, tabakalar arası suyun uzaklaşması sonucu gözlenen pikin ise 330°C’de olduğu görülmektedir. Dehidroksilasyona ait 515°C’de görülen endotermik pikin şiddetinde artış olduğu gözlenmiştir.

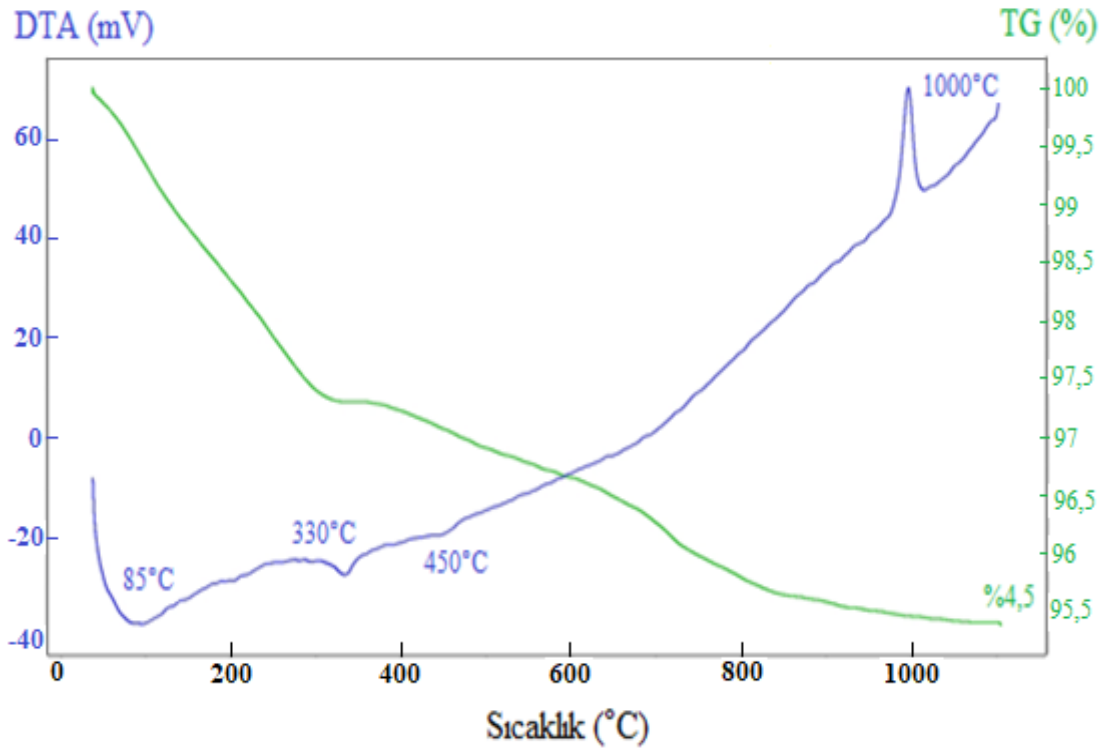
Halloysit örneğinin 500°C de 2 saat ısıtım gördükten sonra elde edilen TG/DTA eğrisi Şekil 4.20’de verilmiştir.



Şekil 4.20 500°C de 2 saat ısıtım görmüş halloysit örneğinin TG/DTA eğrisi

Şekil 4.20 incelendiğinde TG eğrisinden toplam kütle kaybının %11 olduğu görülmüştür. DTA eğrisinden ise önceki sıcaklıklara ait eğrilerdeki gibi adsorplanmış suyun uzaklaşması sonucu gözlenen ilk endotermik pikin 85°C 'de, tabakalar arası suyun uzaklaşması sonucu gözlenen pikin ise 330°C 'de olduğu görülmektedir. Dehidroksilasyona ait 515°C 'de görülen endotermik pik şiddetinin önceki sıcaklıklara ait pik şiddetlerine oranla oldukça düşük çıktığı gözlenmiştir.

Şekil 4.21'de halloysit örneğinin 600°C de 2 saat ısıtıl işlem gördükten sonra elde edilen TG/DTA eğrisi verilmiştir.

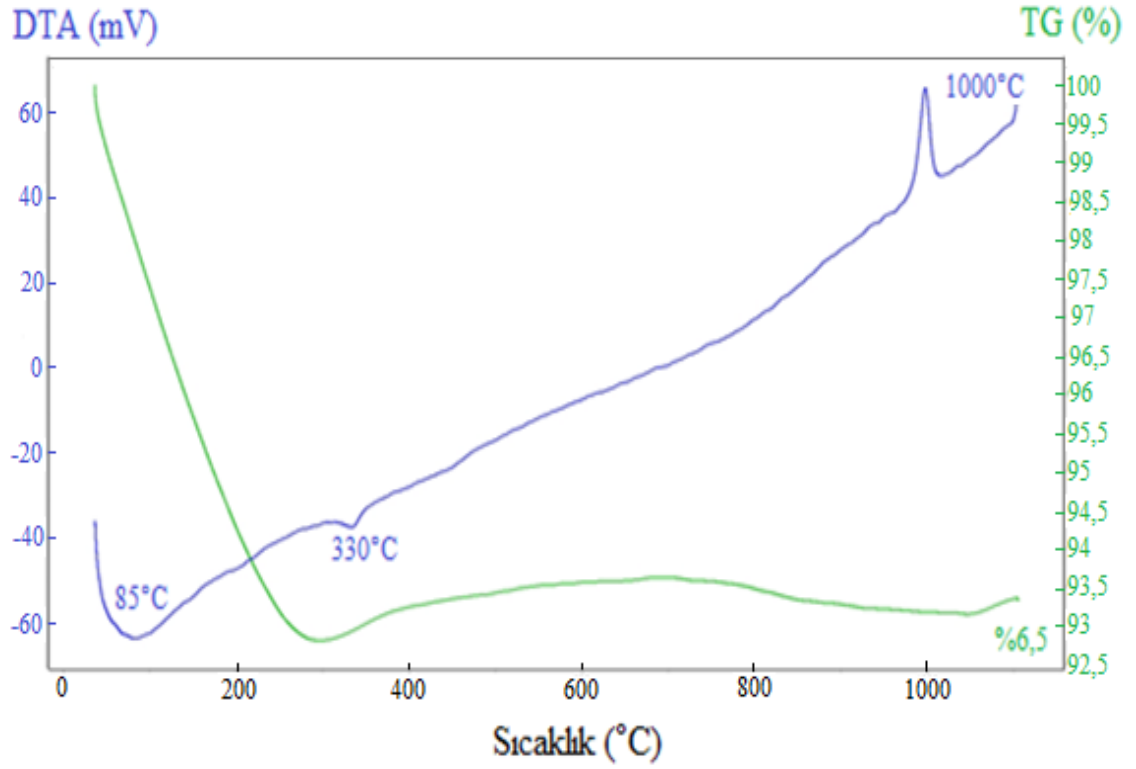


Şekil 4.21 600°C de 2 saat ısıtıl işlem görmüş halloysit örneğinin TG/DTA eğrisi

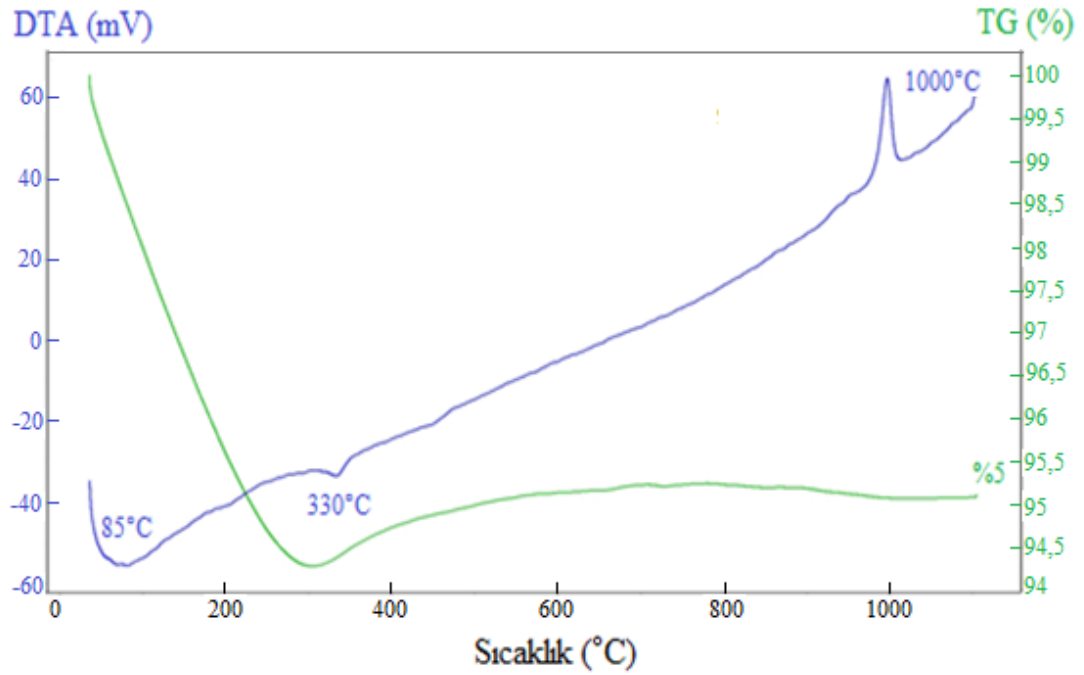
Şekil 4.21 incelendiğinde TG eğrisinden toplam kütle kaybının %4,5 olduğu görülmüştür. DTA eğrisinden ise adsorplanmış suyun uzaklaşması sonucu gözlenen ilk endotermik pikin 85°C 'de ve tabakalar arası suyun uzaklaşması sonucu gözlenen pikin ise 330°C 'de olduğu görülmektedir. Önceki sıcaklıklarda dehidroksilasyona ait

515°C’de görülen endotermik pikin 600°C’de 450°C’de olduğu ve pik şiddetinin oldukça düşük çıktığı gözlenmiştir.

Sıcaklık 700°C ve 800°C’de sabit tutularak yapılan ısıt işlemler sonrasında elde edilen halloysit örneğine ait TG/DTA eğrileri Şekil 4.22 ve Şekil 4.23’te verilmiştir.



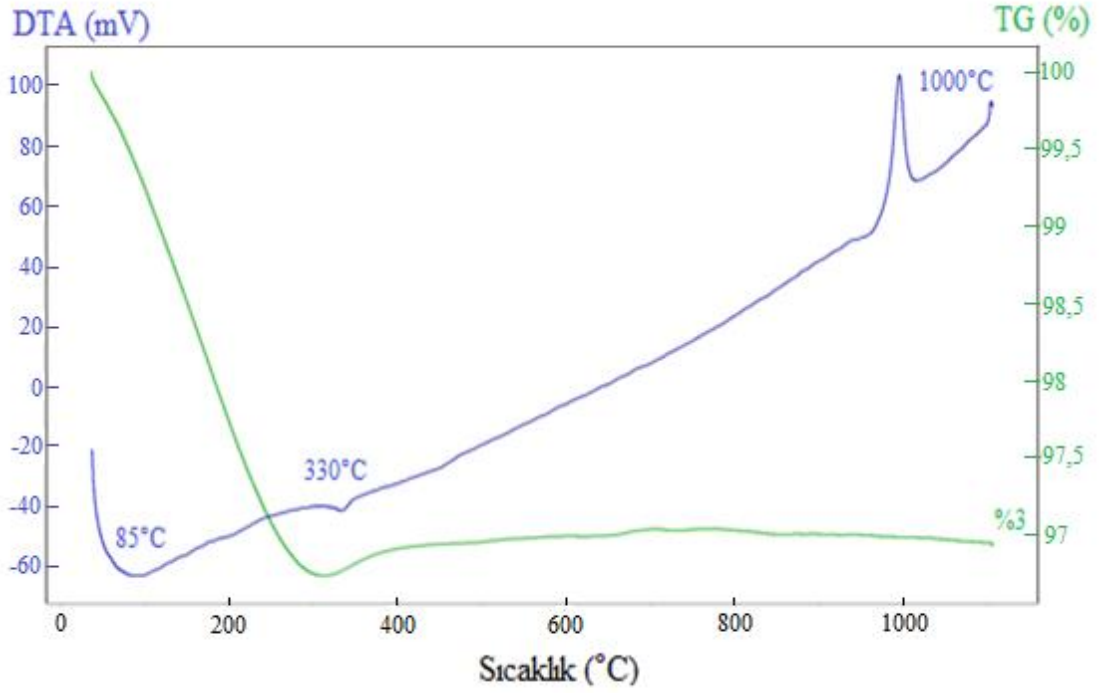
Şekil 4.22 700°C de 2 saat ısıt işlem görmüş halloysit örneğinin TG/DTA eğrisi



Şekil 4.23 800°C de 2 saat ısıtılma görmüş halloysit örneğinin TG/DTA eğrisi

Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'te verilen 700°C ve 800°C'de 2 saat ısıtılma görmüş halloysit örneğinin TG/DTA eğrileri incelendiğinde verilerin oldukça benzer olduğu görülmektedir. TG eğrilerinden toplam kütle kaybının 700°C'de %6,5, 800°C'de ise %5 olduğu görülmektedir. Bu iki şekilde de dehidroksilasyon basamaklarının ortadan kalktığı görülmüştür. DTA eğrileri incelendiğinde ise adsorplanmış suyun uzaklaşması sonucu gözlenen ilk endotermik pikin 85°C'de, tabakalar arası suyun uzaklaşması sonucu gözlenen pikin ise 330°C'de olduğu görülmektedir. Dehidroksilasyona ait endotermik pik ise bu sıcaklıklarda gözlenmemektedir.

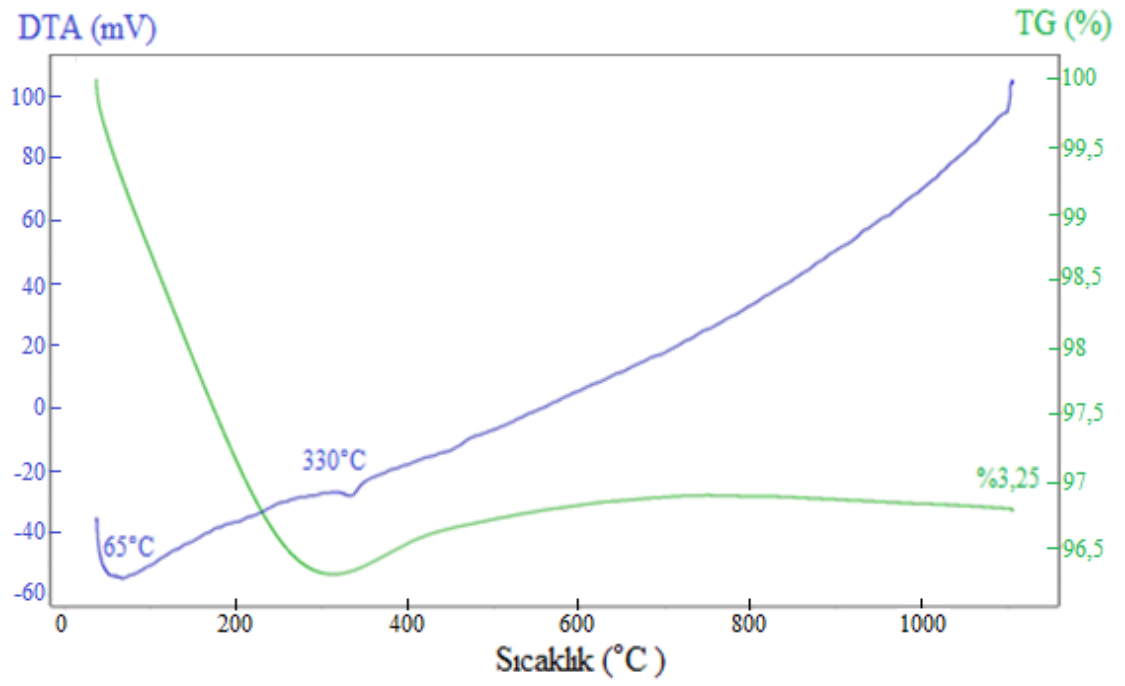
Şekil 4.24'te halloysit örneğinin 900°C de 2 saat ısıtılma gördükten sonra elde edilen TG/DTA eğrisi verilmiştir.



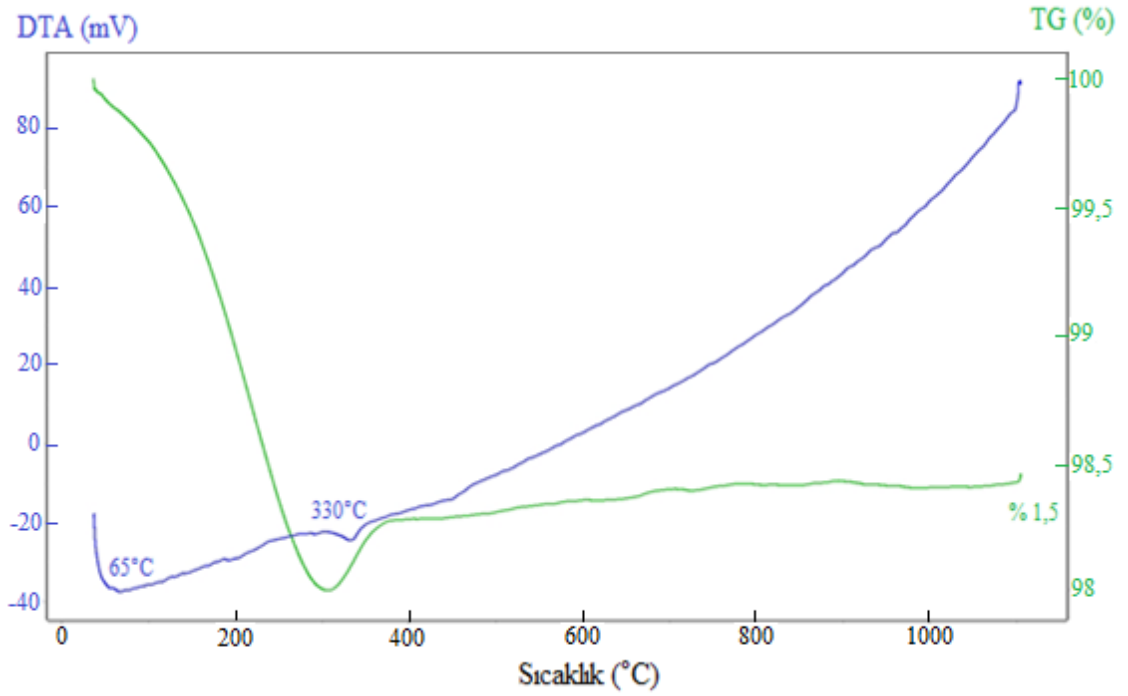
Şekil 4.24 900°C de 2 saat ısıtıl işlem görmüş halloysit örneğinin TG/DTA eğrisi

Şekil 4.24 incelendiğinde TG eğrisinden toplam kütle kaybının %3 olduğu görülmüştür. DTA eğrisinden ise adsorplanmış suyun uzaklaşması sonucu gözlenen ilk endotermik pikin 85°C’de ve tabakalar arası suyun uzaklaşması sonucu gözlenen pikin ise 330°C’de olduğu görülmektedir. Dehidroksilasyona ait endotermik pik ise 700°C ve 800°C de olduğu gibi gözlenmemektedir.

Sıcaklık 1000°C ve 1100°C’de sabit tutularak yapılan ısıtıl işlemler sonrasında elde edilen halloysit örneğine ait TG/DTA eğrileri Şekil 4.25 ve Şekil 4.26’da verilmiştir.



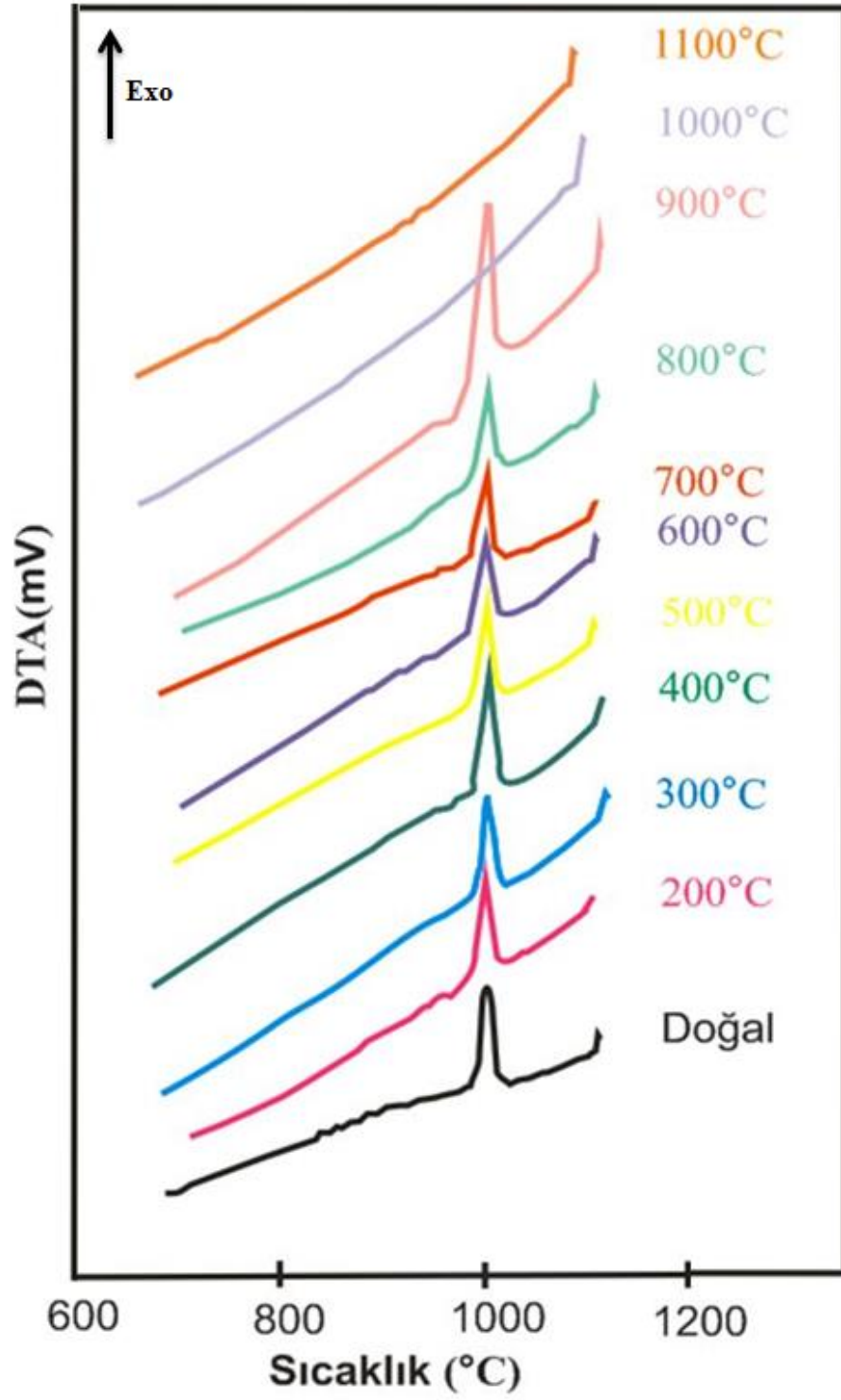
Şekil 4.25 1000°C de 2 saat ısıtıl işlem görmüş halloysit örneğinin TG/DTA eğrisi



Şekil 4. 26 1100°C de 2 saat ısıtıl işlem görmüş halloysit örneğinin TG/DTA eğrisi

Şekil 4.25 ve Şekil 4.26’da verilen 1000°C ve 1100°C’de 2 saat ısıtım işlem görmüş halloysit örneğinin TG/DTA eğrileri incelendiğinde verilerin oldukça benzer olduğu görülmektedir. TG eğrilerinden toplam kütle kaybının 1000°C’de %3,25, 1100°C’de ise %1,5 olduğu görülmektedir. Bu iki şekilde de dehidroksilasyon basamaklarının ortadan kalktığı görülmüştür. DTA eğrileri incelendiğinde ise adsorplanmış suyun uzaklaşması sonucu gözlenen ilk endotermik pikin 65°C’de, tabakalar arası suyun uzaklaşması sonucu gözlenen pikin ise 330°C’de olduğu görülmektedir. Dehidroksilasyona ait endotermik pik ise bu sıcaklıklarda gözlenmemiştir. Bunun yanında kristal yapı hakkında bilgi veren 1000°C’deki ekzotermik pik 1000°C ve 1100°C’de ısıtım işlem görmüş örneklerle ait DTA eğrilerinde gözlenmemiştir.

Şekil 4.27’de doğal ve ısıtım işlem görmüş halloysit örneklerine ait DTA eğrilerinden elde edilen, ısıtım sıcaklığının artırılmasıyla ekzotermik termal ayrışma için ısı akışındaki (h) değişim verilmiştir.



Şekil 4.27 Isıtma sıcaklığının artırılmasıyla halloysit mineralinin ekzotermik termal ayrışması için ısı akışındaki (h) değişim

Şekil 4.27 incelendiğinde, halloysitin kristal yapısının bozunmasıyla meydana gelen 1000°C'deki ekzotermik pik 900°C'ye kadar gözlenirken, 1000°C ve 1100°C'de gözlenmemiştir.

Sonuç olarak, doğal ve ısıtılmış halloysitin termal özelliklerinin incelendiği TG/DTA eğrileri Şekil 4.16-4.26'da verilmiştir. TG eğrileri incelendiğinde; toplam kütle kaybı doğal halloysit için %24, ısıtılmış halloysit örneklerinde ise 500°C'ye kadar %11-%19 arasında, 600°C-1100°C arasındaki sıcaklık değerlerinde ise %6,5-%1,5 arasında değiştiği görülmüştür. DTA eğrileri incelendiğinde ise adsorplanmış suyun uzaklaşması sonucu gözlenen ilk endotermik pik doğal ve ısıtılmış halloysit örnekleri için 900°C'ye kadar 85°C'de, 1000°C ve 1100°C'de ise 65°C'de gözlenmiştir. Tabakalar arası suyun uzaklaşması sonucu gözlenen ikinci endotermik pik ise 330°C'de tespit edilmiştir. Dehidroksilasyon sonucu kil tabakalarında bulunan –OH iyonlarının uzaklaşması ile gözlenen diğer endotermik pik ise doğal ve ısıtılmış halloysitler için 500°C'ye kadar 515°C, 600°C'de 450°C olarak belirlenmiş ve 600°C'den sonra ise herhangi bir endotermik pik gözlenmemiştir. Doğal ve ısıtılmış halloysit örnekleri için 900°C'ye kadar 1000°C'de gözlenen ekzotermik pik ise halloysitin kristal yapısının bozunmasıyla meydana gelmiştir. 1000°C-1100°C'de ısıtılmış halloysit örneklerinde ise bu pik gözlenmemiştir.

4.4.1 Dehidratasyon ve dehidroksilasyon kinetiği

Halloysitin kristal suyu yanısıra nanogözeneklerinde bulunan kılcal yoğunlaşmış ve adsorplanmış haldeki suların uzaklaşmasına dehidratasyon denir. Yukarıda belirtildiği gibi dehidroksilasyon sırasında kristal suyunu kaybeden halloysit tersinmez olarak metahalloysite dönüşmektedir. Diğer taraftan, formülü $Al_2Si_2O_5(OH)_4.nH_2O$ olan halloysitin hidroksil gruplarının yükseltilebilir sıcaklıkla uzaklaştırılması dehidroksilasyon olarak bilinmektedir.

Dehidratasyon ve dehidroksilasyon kinetikleri genellikle Coats-Redfern (Coats ve Redfern 1964) yöntemi ile incelenmektedir. Coats-Redfern eşitliği genel olarak

$$\ln \left(\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2} \right) = -\frac{E^\#}{RT} + \ln \left(\frac{AR}{\beta E^\#} \left(1 - \frac{2RT}{E^\#} \right) \right), n \neq 1$$

şeklinde verilmektedir. Buradaki, α dehidratasyon veya dehidroksilasyon kesrini, T olayın mutlak sıcaklığını, $R=8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ideal gaz sabitini, β ısıtma hızını, $E^\#$ aktivasyon enerjisini, A Arrhenius sabitini ve n tepkime derecesini göstermektedir. Bu eşitliğin sol tarafı $n=0$ ve $n= \frac{1}{2}$ için sırayla aşağıdaki gibi olmaktadır.

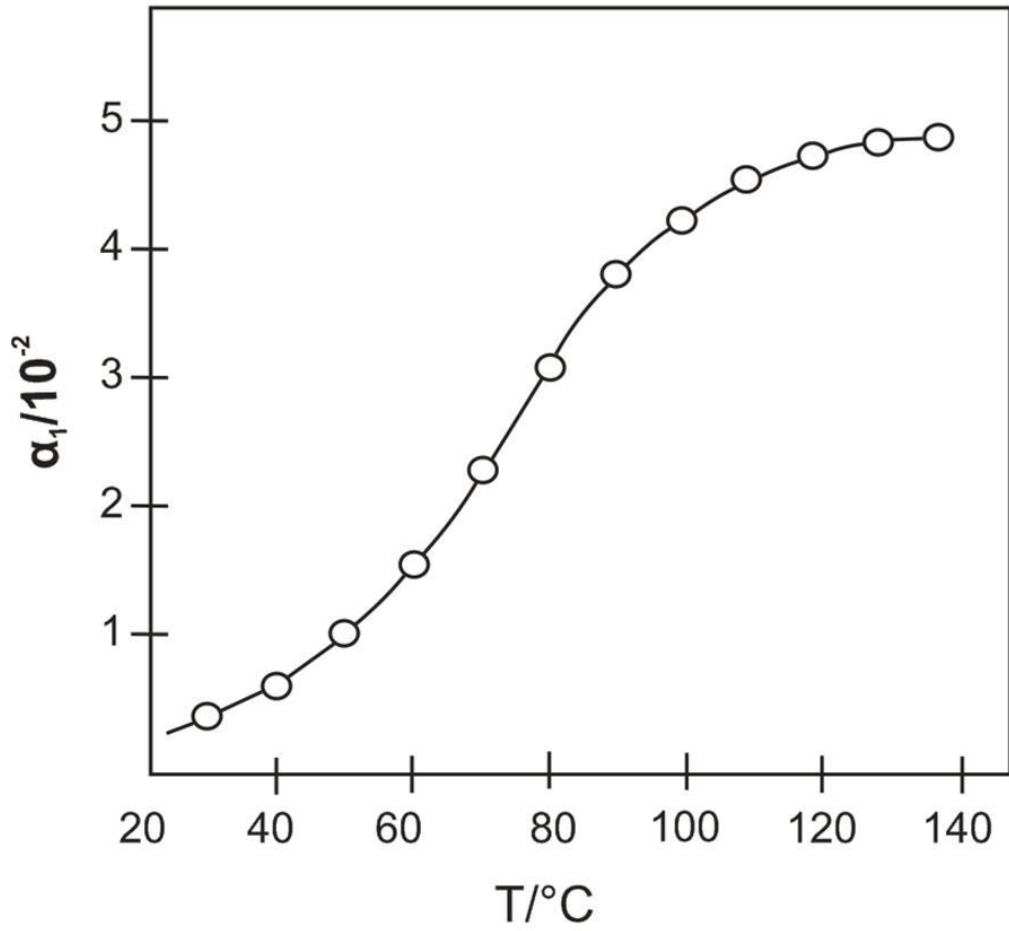
$$\ln \frac{\alpha}{T^2}$$

$$\ln \left(\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right)$$

Diğer taraftan $n=1$ için Coats-Redfern dekleminin sağ tarafı belirsiz hale gelmektedir. Bu belirsizlik matematiksel olarak giderildiğinde $n=1$ için sol taraf

$$\ln \left(\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right) \text{ şeklini almaktadır.}$$

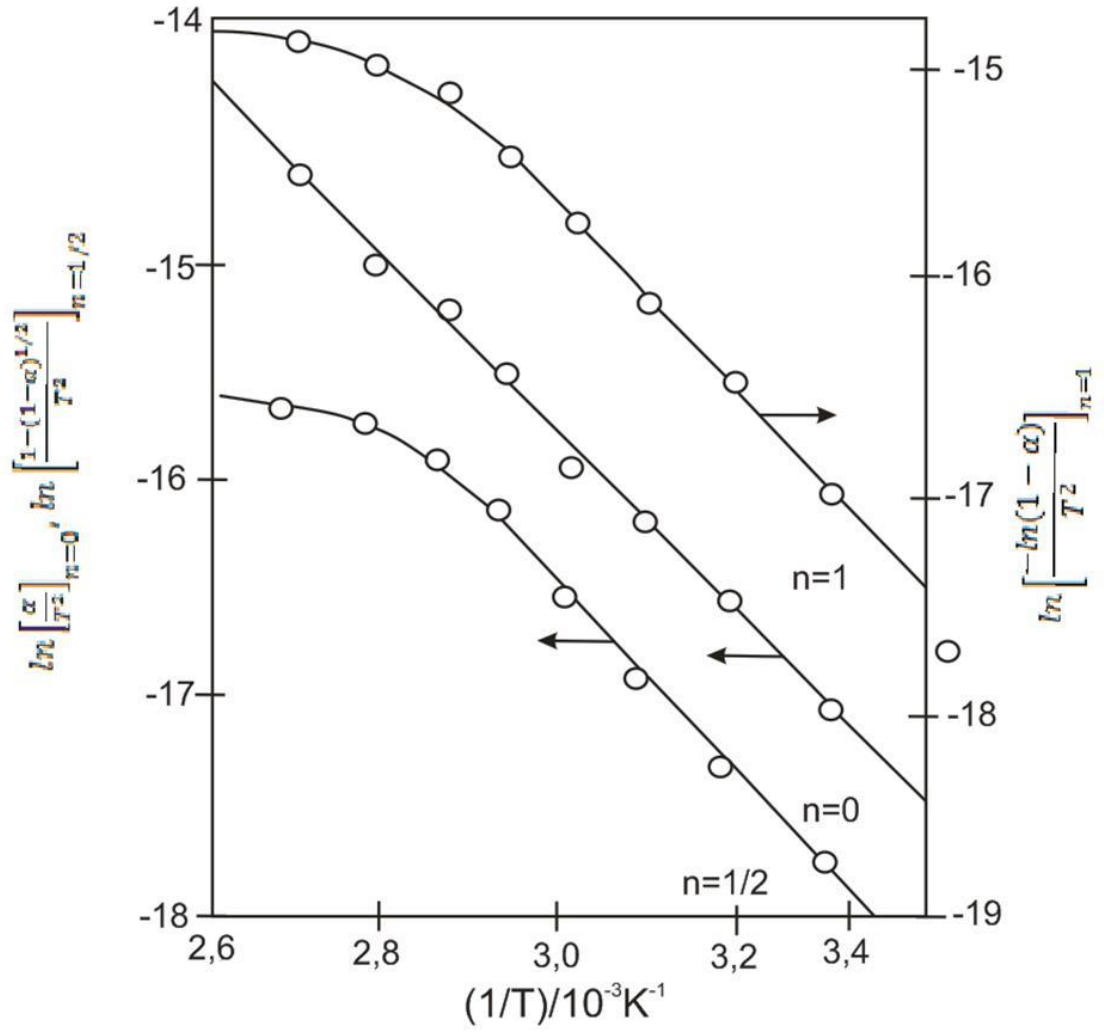
Belli bir hızla ($\beta=10^\circ\text{C}/\text{dakika}$) ısıtılan örneklerin termogravimetri (TG) verilerinden α bozunma kesirleri bulunmaktadır. Bu kesirler kullanılarak Coats-Redfern denkleminin sol tarafındaki değerleri sayısal olarak hesaplanmaktadır. Şekil 4.28’de hesaplanan değerler mutlak sıcaklığa göre grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 4.28 Halloysit mineraline ilişkin dehidratasyon kesrinin sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.28’de dehidratasyon kesirlerinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Uzaklaşan suyun kütlesi halloysitin toplam kütlesine oranlanarak farklı sıcaklıklardaki (T) dehidratasyon kesirleri (α_1) hesaplanmıştır. Şekil 4.28’de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça kütle kesirleri de artmaktadır. Bu da sıcaklık artışının dehidratasyonla kaybedilen su miktarının arttığını göstermektedir.

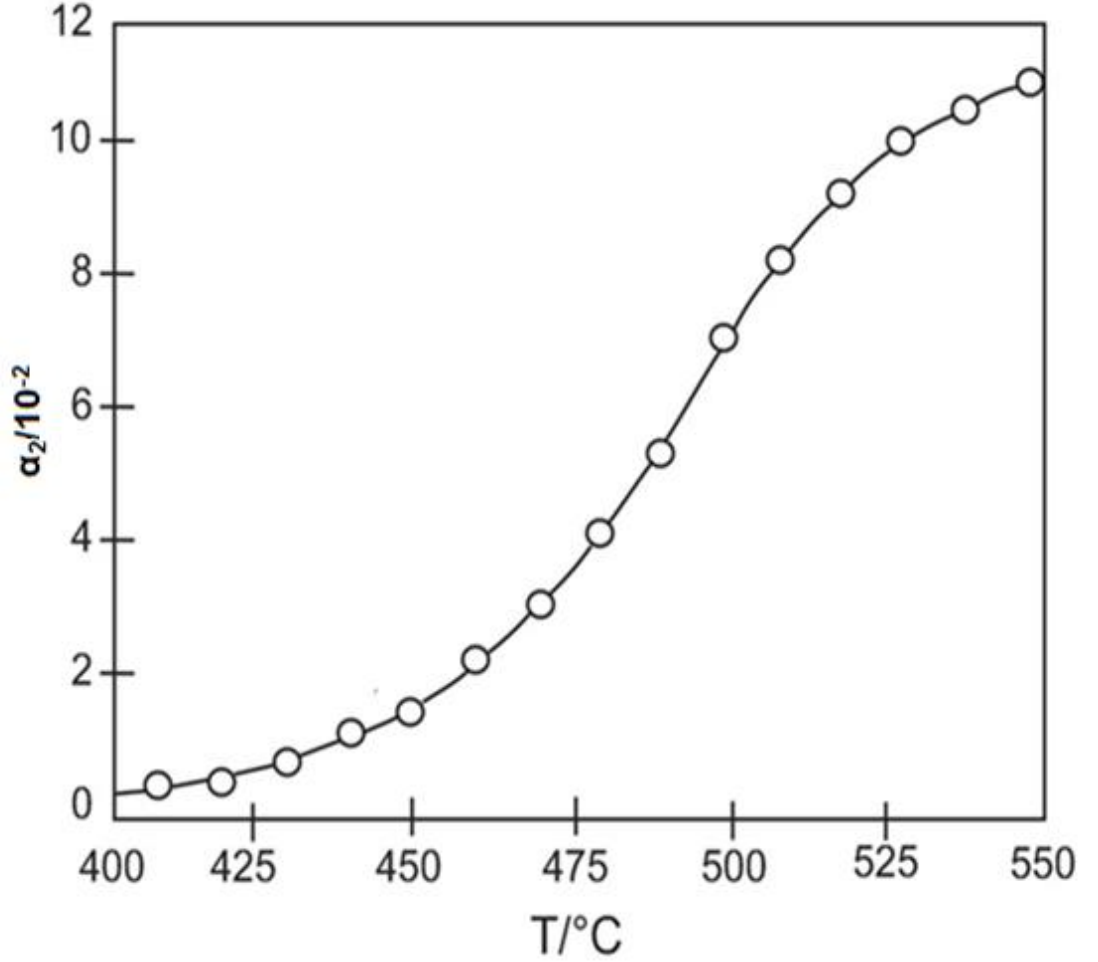
Şekil 4.29’da, hesaplanan α_1 değerleri kullanılarak $n=0$, $\frac{1}{2}$ ve 1 için yazılan Coats-Redfern denklemlerinin sol tarafları hesaplanarak mutlak sıcaklığın tersine ($1/T$) göre grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 4.29 Halloysit mineraline ilişkin dehidratasyon derecesi (α_1) ve aktivasyon enerjisinin belirlenmesi için çizilen Coats-Redfern grafikleri

Şekil 4.29’de verilen halloysit mineraline ilişkin dehidratasyon bozunma kesirleri kullanılarak yazılan Coats-Redfern denklemlerinin sol tarafları hesaplanarak mutlak sıcaklığın tersine ($1/T$) göre değişimini veren grafiklerden $n=0$ için çizilen eğrinin doğruya en yakın olduğu görülmüştür. Bu durum, fiziksel bir olay olan dehidroksilasyonun sıfırıncı dereceden bir değişim olduğunu göstermektedir. Bu doğrunun eğimi, grafiği doğru verecek şekilde yazılan Coats-Redfern denkleminin eğimine $(-E^{\#}/R)$ eşitlenerek aktivasyon enerjisi $E^{\#}=32,5 \text{ kJmol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

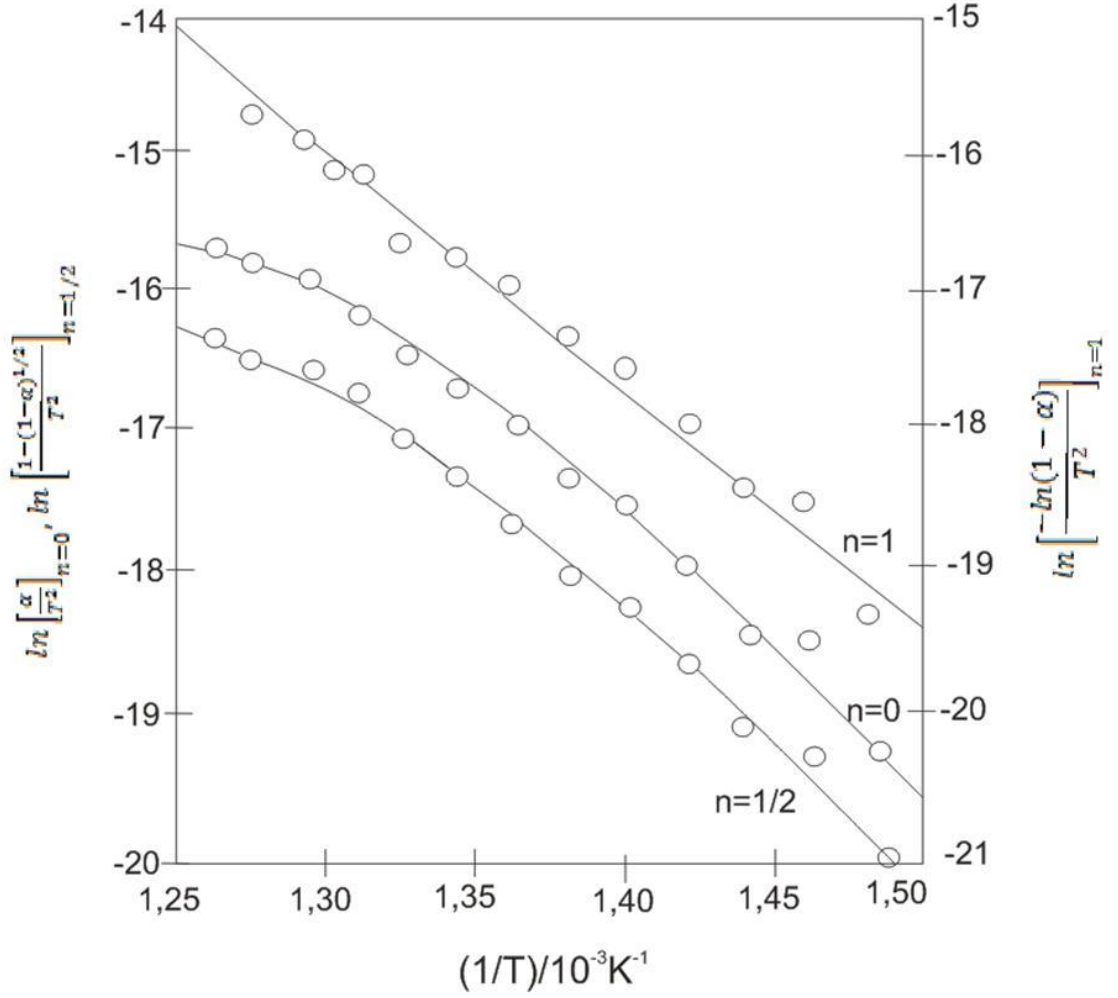
Dehidroksilasyonla uzaklaşan kütle, dehidratasyondan sonra geriye kalan halloysit kütlesine oranlanarak farklı sıcaklıklardaki dehidroksilasyon kesirleri (α_2) hesaplanmıştır. Bu α_2 kesrinin sıcaklıkla değişimi Şekil 4.30’da verilmiştir.



Şekil 4.30 Halloysite ilişkin dehidroksilasyon kesrinin sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.30’da dehidroksilasyon kesirlerinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Uzaklaşan hidroksil gruplarının kütlesi halloysitin toplam kütlesine oranlanarak farklı sıcaklıklardaki (T) dehidroksilasyon kesirleri (α_2) hesaplanmıştır. Şekil 4.30’da görüldüğü üzere sıcaklık arttıkça kütle kesirleri de artmaktadır. Bu da sıcaklık artışının dehidroksilasyonla kaybedilen hidroksil gruplarının miktarının arttığını göstermektedir.

Şekil 4.30'da hesaplanan α_2 değerleri kullanılarak $n=0$, $1/2$ ve 1 için yazılan Coats-Redfern denklemlerinin sol tarafları hesaplanarak mutlak sıcaklığın tersine ($1/T$) göre grafiğe geçirilmiştir. Dehidroksilasyon kesirleri kullanılarak çizilen Şekil 4.31'de verilmiştir.



Şekil 4.31 Dehidroksilasyona ilişkin tepkime derecesi ve aktivasyon enerjisinin belirlenmesi için çizilen Coats-Redfern grafikleri

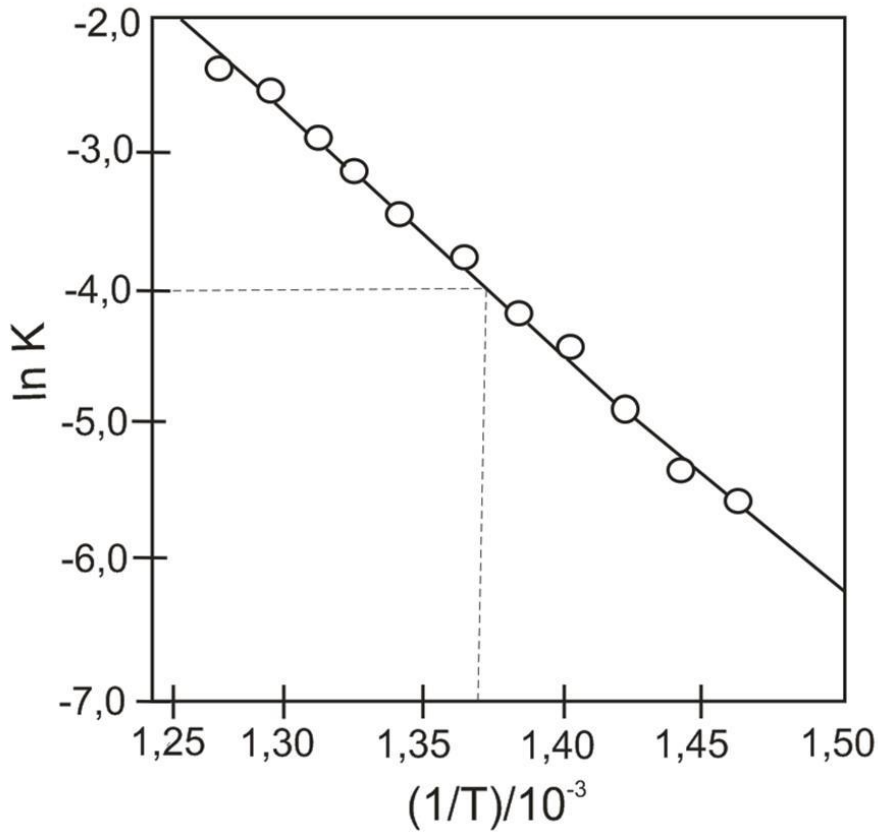
Şekil 4.31'de görüldüğü üzere en düzgün doğru $n=1$ için elde edildiğinden dehidroksilasyon sırasındaki kimyasal tepkime derecesinin $n=1$ olduğu sonucuna varılmıştır. Bu doğrunun eğimi, Coats-Redfern denklemindeki eğime $(-E^\# / R)$ eşitlenerek dehidroksilasyon için aktivasyon enerjisi $E^\# = 172,9 \text{ kJmol}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

4.4.2 Dehidroksilasyon termodinamiği

Fiziksel bir olay olduğundan halloysitin dehidratasyonuna ilişkin kimyasal denge sabiti ve diğer termodinamik nicelikleri üzerinde durulmamıştır. Buna karşın, halloysitin kristal yapısındaki hidroksillerin suya dđnüşerek uzaklaşması bir kimyasal olaydır. Bozunma kesirleri (α) kullanılarak, bozunan kısmın geride kalan kısma oranı olarak yazılabileceği varsayılan

$$K = \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

şeklindeki bağıntıdan farklı sıcaklıklar için denge sabitleri (K) hesaplanmıştır. Bulunan değerler kullanılarak $\ln K - 1/T$ grafiği çizildiğinde şekil 4.32'de görülen doğru elde edilmiştir.



şekil 4.32 Farklı sıcaklıklar için hesaplanan K sabitlerinin mutlak sıcaklığın tersine göre çizilen Van't Hoff doğrusu

Şekil 4.32’de görülen Van’t Hoff doğrusunun grafiği, aşağıda verilen Van’t Hoff denkleminde uyduğu görülmüştür.

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

Bu denklem doğru verecek şekilde yazıldığından, doğrunun eğim ve kaymasından sırayla $\Delta H = 144 \text{ kJmol}^{-1}$ ve $\Delta S = 162 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu veriler kullanılarak dehidroksilasyon serbest entalpisi (Gibbs enerjisi) için termodinamiğin temel eşitliği

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 144000 - 162T$$

olarak yazılmaktadır.

Entalpi değişiminin $\Delta H > 0$ olması dehidroksilasyonun endotermik olmasından kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan, entropi değişiminin oldukça büyük ve $\Delta S > 0$ olması dehidroksilasyon sırasında katı fazdaki hidroksillerin gaz fazındaki suya dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. Bu durum, katı fazdan gaz fazına geçişte düzensizliğin büyük ölçüde artmasından kaynaklanmaktadır.

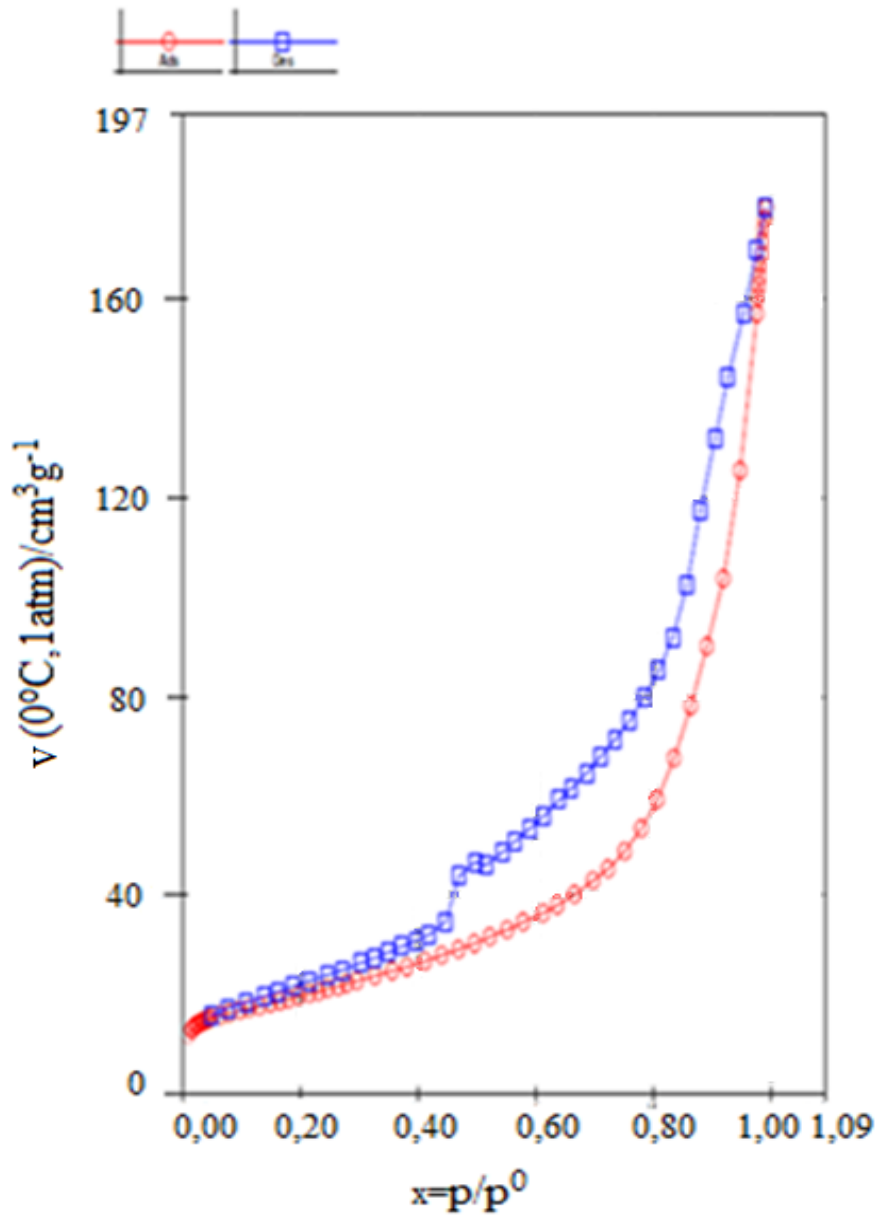
4.5 Azot Adsorpsiyon/Desorpsiyonu (N₂-AD)

Doğal ve ısıtılarak işlenmiş halloysit örneklerinin birim kütlesinde örneğin 1 gramında adsorplanmış azotun 0°C ve 1 atm'deki hacmi (v/cm^3g^{-1}) adsorpsiyon kapasitesi olarak tanımlanmıştır. Adsorpsiyon denge basıncının (p) aynı sıcaklıktaki (-196°C) sıvı azotun buhar basıncına (p^0) oranı (p/p^0) bağıl denge basıncı olarak bilinmektedir. Adsorpsiyon kapasitesinin bağıl denge basıncına karşı çizilen $v-p/p^0$ grafikleri adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerini göstermektedir. Bağıl denge basıncı $0 < x < 0,05$ aralığında iken 1 nm'den küçük iç yarıçapa sahip olan mikrogözenek yüzeyleri monomoleküller adsorpsiyonla dolmaktadır. Bağıl denge basıncı $0,05 < x < 0,35$ aralığında iken 1 ile 25 nm aralığında yarıçapa sahip olan mezogözeneklerin iç yüzeyleri sırayla bir tabakalı ve çok tabakalı olarak azot molekülleri ile kaplanmaktadır. Bağıl denge basıncı $x > 0,35$ olduğunda kılcal yoğunlaşma başlamakta ve $x=0,96$ olana dek nanogözeneklerin tümü dolmaktadır. Bağıl denge basıncı $1 > x \geq 0,96$ aralığında 25 nm'den büyük yarıçapa sahip olan makrogözenekler dolmakta, $x=1$ ulaştığında ise gözenekler dışında sıvı azot oluşmaya başlamaktadır (Eser N. 2010).

Doğal halloysitin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 4.33'de verilmiştir. Azot molekülleri mikrogözeneklere bağıl denge basıncı $0 < x < 0,05$ aralığındayken tek tabakalı, mezogözeneklere ise bağıl denge basıncı $0,05 < x < 0,36$ aralığındayken çok tabakalı olarak dolmaktadır. Çok tabakalı adsorpsiyon $x=0,36$ değerinde tamamlanmakta ve bu değerden sonra küçük gözeneklerden büyük gözeneklere doğru kılcal yoğunlaşma başlamaktadır. Bağıl denge basıncı $x=1$ olduğunda sıvı azot yığın halinde ayrılmakta ve bu nedenle adsorpsiyon izotermi dikey olarak yükseldiği gözlenmektedir.

Desorpsiyona bağlı bağıl denge basıncı yeterince düşük olduğunda, $1 > x > 0,96$ aralığında mezogözeneklerin dışında bulunan sıvı azot kendiliğinden buharlaşmaktadır. Bağıl denge basıncı $0,96 > x > 0,36$ aralığında olduğunda ise adsorplayıcı üzerindeki basınç düştüğü için mezogözeneklerin içinde bulunan sıvı

azot buharlaşmaktadır. Desorpsiyon işlemi adsorpsiyon işleminin tersi olmasına karşın, desorpsiyon izoterminin adsorpsiyon izotermi ile çakışmadığı görülmektedir. Adsorpsiyon sırasında dar ağızlardan dolmaya başlayan gözenekler desorpsiyon sırasında geniş ağızlardan boşalmaya başladığından dolayı iki izoterm arasında bir açıklık oluşmaktadır. Oluşan bu açıklık histerizise neden olur. Adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin $0,36 > x > 0$ aralığında çakışması tek tabakalı ve çok tabakalı adsorpsiyonun tersinir olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.33 Doğal halloysit örneğinin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi

Mikro ve mezogözenekler $x=0,96$ 'ya ulaştığında tümüyle dolmaktadır. Bu durumda katının 1g'ında bulunan sıvı azotun hacmi özgül gözenek hacmi (V) olarak tanımlanmıştır. Özgül gözenek hacmi

$$V(cm^3 g^{-1}) = \frac{v(cm^3 g^{-1})}{22400 cm^3 mol^{-1}} \times V_{N_2}$$

şeklinde verilmektedir. Burada $V_{N_2} = 34,65 \text{ cm}^3 g^{-1}$ sıvı azotun mol hacmini göstermektedir. 1g'da adsorplanan azotun $0^\circ C$ ve 1atm'deki hacmi v adsorpsiyon kapasitesi eşit olarak verilmiştir. Şekil 4.33'de verilen adsorpsiyon-desorpsiyon izotermine bağlı basıncın $x=0,96$ olduğu v değeri $0,272 \text{ cm}^3 g^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Bu verilerle özgül gözenek hacmi (V) $4,208 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 g^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon kapasitesi, 1g katı üzerinde adsorplanan azotun madde miktarı veya kütlesi olarak da verilebilmektedir. Hacimsel adsorpsiyon kapasitesinden kütleli adsorpsiyon kapasitesine

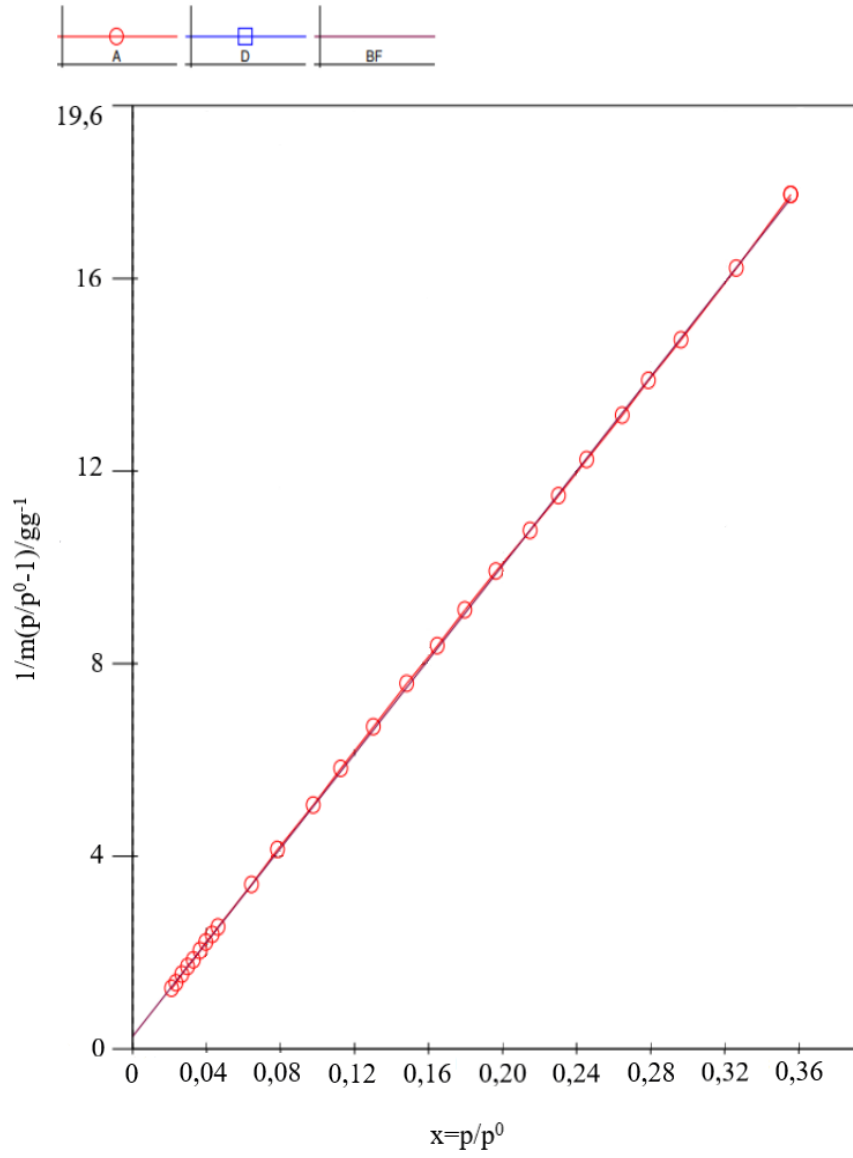
$$m(g g^{-1}) = \frac{v(cm^3 g^{-1}) \times M(g mol^{-1})}{22400(cm^3 mol^{-1})}$$

bağlantısı ile geçilebilmektedir. Kütleli adsorpsiyon kapasitesi kullanılarak Brunauer, Emmett ve Teller (BET) denklemi, grafiği doğru verecek şekilde aşağıdaki gibi yazılmaktadır (Rouqueol vd. 2014).

$$\frac{1}{m(p/p^0 - 1)} = \frac{1}{m_m c} + \frac{c - 1}{m_m c} \frac{p}{p^0}$$

Buradaki m_m monomoleküler adsorpsiyon kapasitesini, c ise bir sabiti göstermektedir.

Doğal halloysit örneği için doğru verecek şekilde yazılan Brunauer, Emmett ve Teller (BET) denklemine göre bağlı denge basıncının $0,05 < x < 0,35$ olduğu aralıkta elde edilen BET doğrusu Şekil 4.34'de verilmiştir.



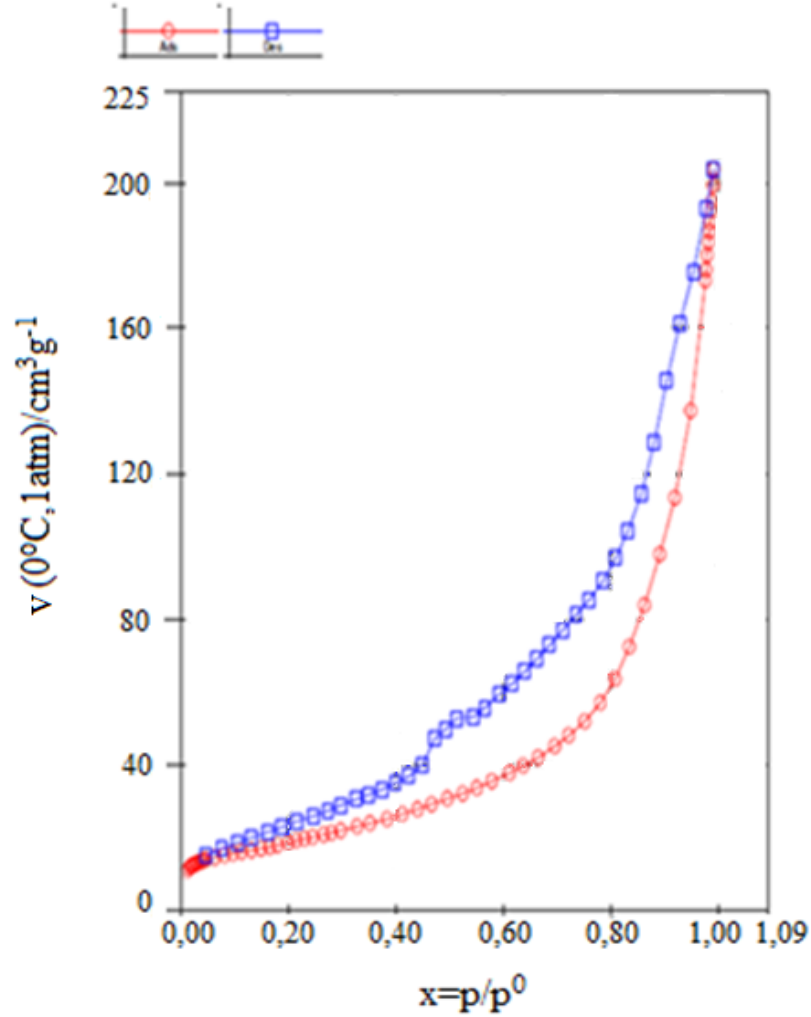
Şekil 4.34 Doğal halloysit örneğinin BET doğrusu

Şekil 4.34’de bağıl denge basıncının $0,05 < x < 0,35$ aralığındaki değerlerine karşılık gelen kütleli adsorpsiyon kapasiteleri kullanılarak çizilen BET doğru denkleminin eğiminden hesaplanan m_m monomoleküler adsorpsiyon kapasitesinden özgül yüzey alanına

$$A(m^2 g^{-1}) = n_m N_A \sigma_{N_2} = \left(\frac{m_m}{M} \right) N_A \sigma_{N_2}$$

bağıntısı ile geçilmektedir. Buradaki $n_m = \frac{m_m}{M}$ molar adsorpsiyon kapasitesini, $M=28$ g/mol azotun mol kütesini $N_A=6,02 \times 10^{23}$ mol⁻¹ Avogadro sabitini ve $\sigma_{N_2} = 16,2 \times 10^{-20}$ m² monomoleküler tabaka içindeki bir azot molekülünün kapladığı alanı göstermektedir. Doğal halloysitin özgül yüzey alanı 70,74 m²g⁻¹ olarak bulunmuştur.

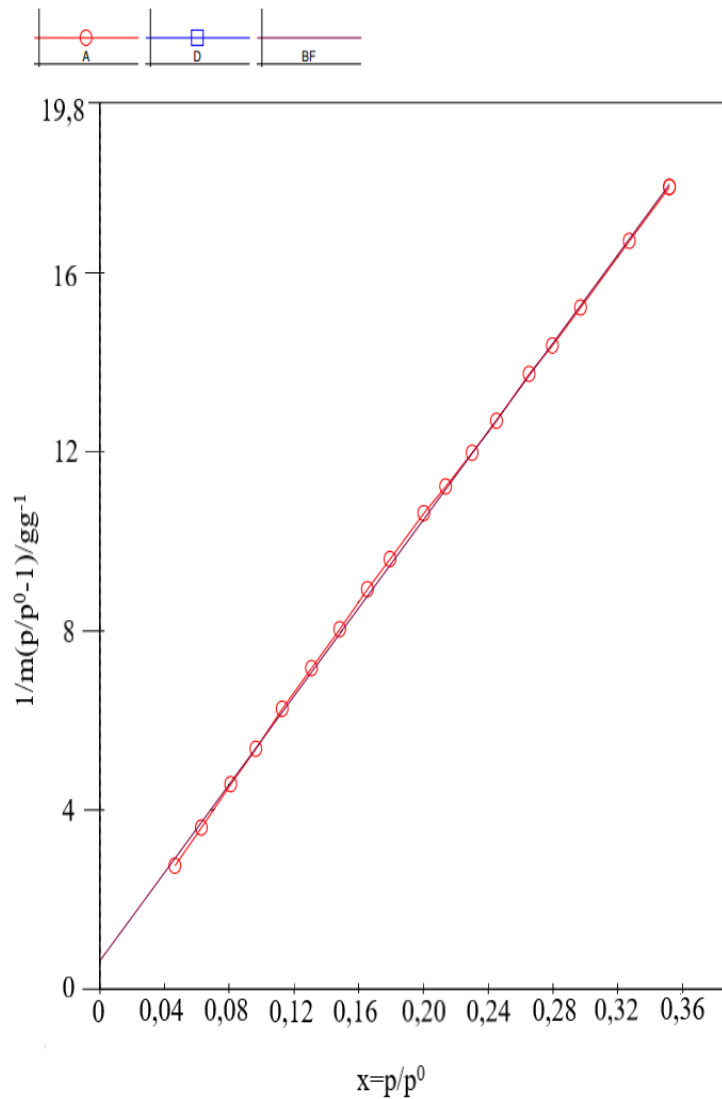
200°C’de ısıtıl işlem görmüş halloysit örneğinin azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi Şekil 4.35’de verilmiştir.



Şekil 4.35 200°C’de ısıtıl işlem görmüş halloysit örneğinin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi

Şekil 4.35’de verilen 200°C’de ısıtıl işlem görmüş halloysit örneğinin adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterminde bağıl basıncın $x=0,96$ olduğu v değeri $0,308 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Bu verilerle özgül gözenek hacmi (V) $4,766 \times 10^{-4} \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

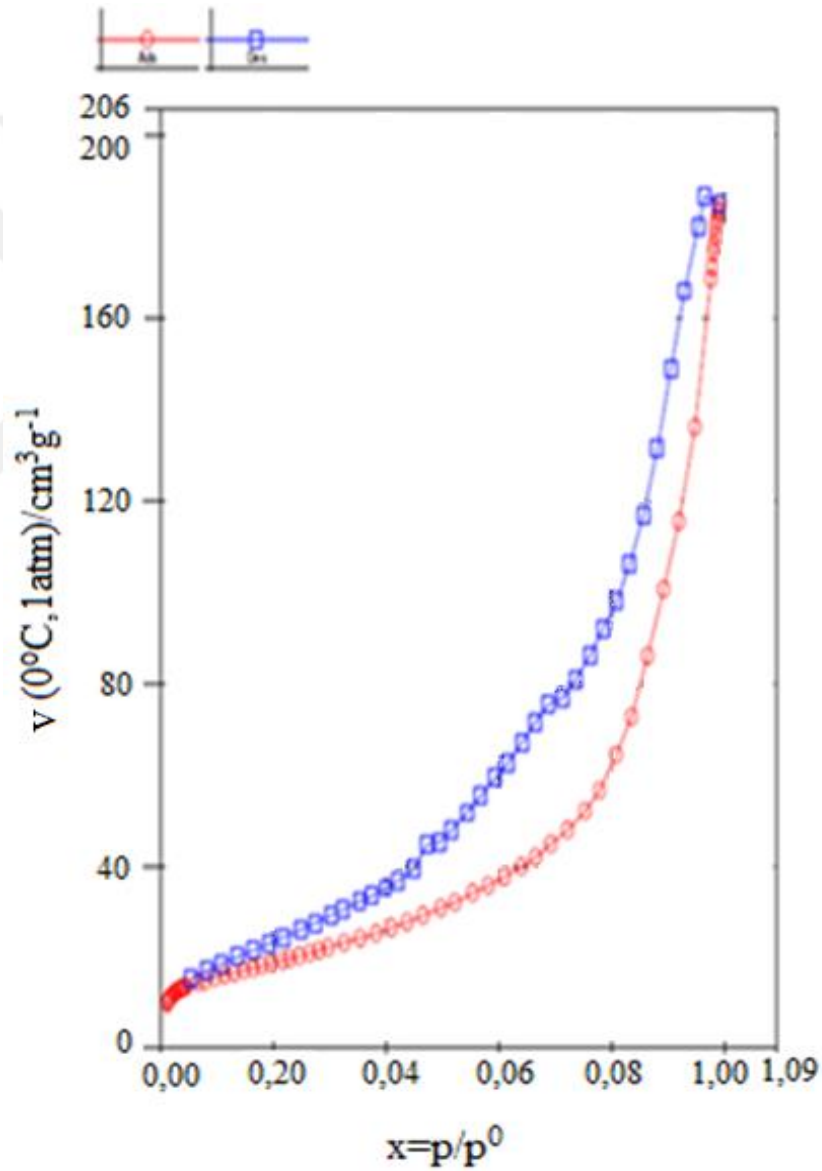
200°C’de ısıtıl işlem görmüş halloysit örneği için doğru verecek şekilde yazılan Brunauer, Emmett ve Teller (BET) denkleminde göre bağıl denge basıncının $0,05 < x < 0,35$ olduğu aralıkta elde edilen BET doğrusu Şekil 4.36’da verilmiştir.



Şekil 4.36 200°C’de ısıtıl işlem görmüş halloysit örneğinin BET doğrusu

Şekil 4.36'da verilen bağıl denge basıncının $0,05 < x < 0,35$ aralığındaki değerlerine karşılık gelen kütleli adsorpsiyon kapasiteleri kullanılarak çizilen 200°C 'de ısıtılmış halloysit örneğinin BET doğru denkleminde hesaplanan özgül yüzey alanı $69,66 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

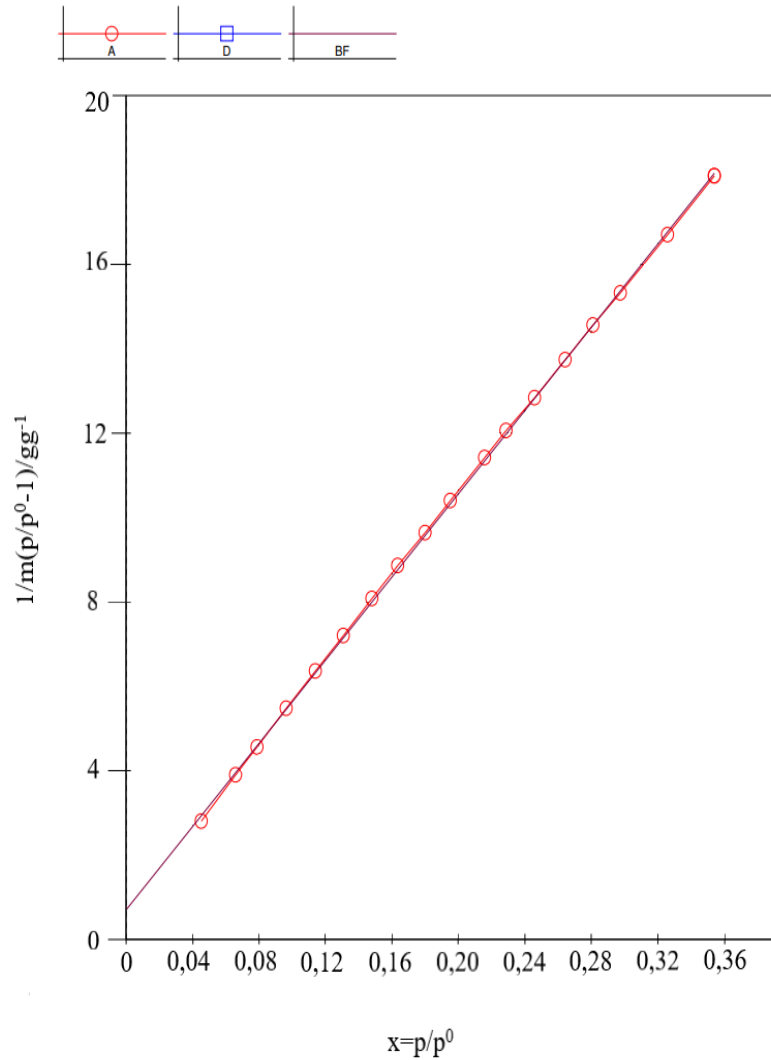
800°C 'de ısıtılmış halloysit örneğinin azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi Şekil 4.37'de verilmiştir.



Şekil 4.37 800°C 'de ısıtılmış halloysit örneğinin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi

Şekil 4.37’de verilen 800°C’de ısıt işlem görmüş halloysit örneğinin adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterminde bağıl basıncın $x=0,96$ olduğu v değeri $0,284 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Bu verilerle özgül gözenek hacmi (V) $4,395 \times 10^{-4} \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

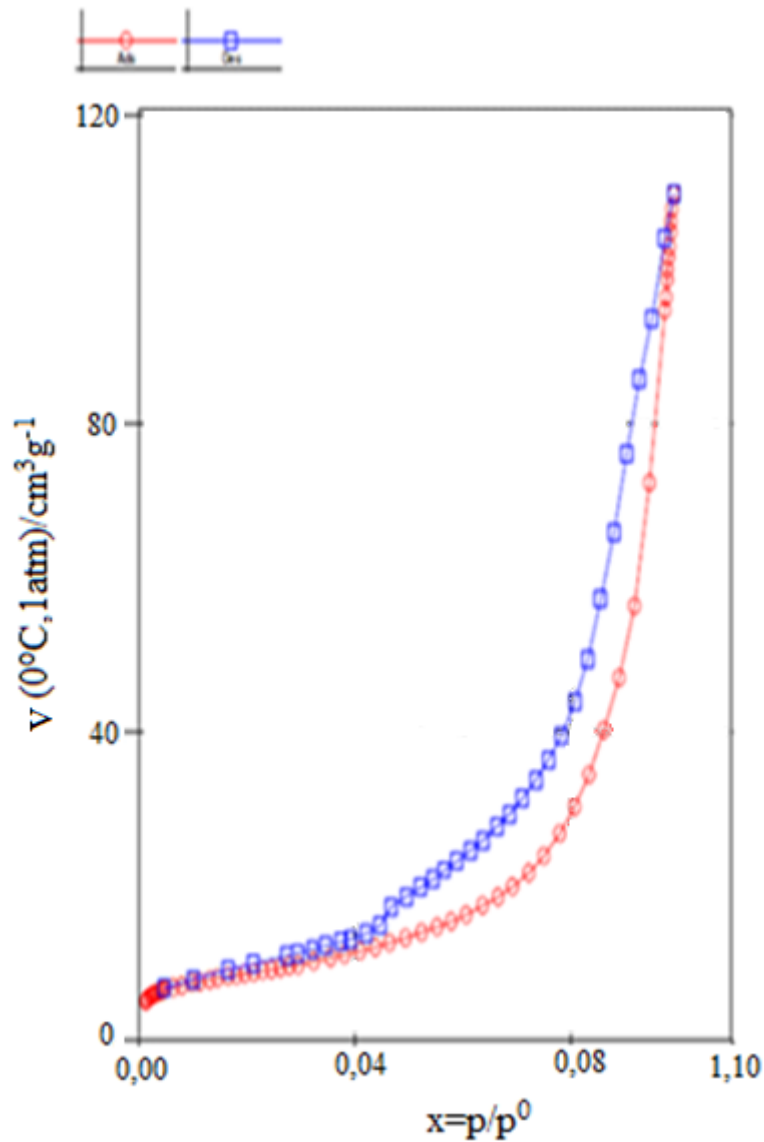
800°C’de ısıt işlem görmüş halloysit örneği için doğru verecek şekilde yazılan Brunauer, Emmett ve Teller (BET) denkleminde göre bağıl denge basıncının $0,05 < x < 0,35$ olduğu aralıkta elde edilen BET doğrusu Şekil 4.38’de verilmiştir.



Şekil 4.38 800°C’de ısıt işlem görmüş halloysit örneğinin BET doğrusu

Şekil 4.38’de verilen bağıl denge basıncının $0,05 < x < 0,35$ aralığındaki değerlerine karşılık gelen kütleli adsorpsiyon kapasiteleri kullanılarak çizilen 800°C ’de ısıtılmış halloysit örneğinin BET doğru denkleminde hesaplanan özgül yüzey alanı $69,56 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

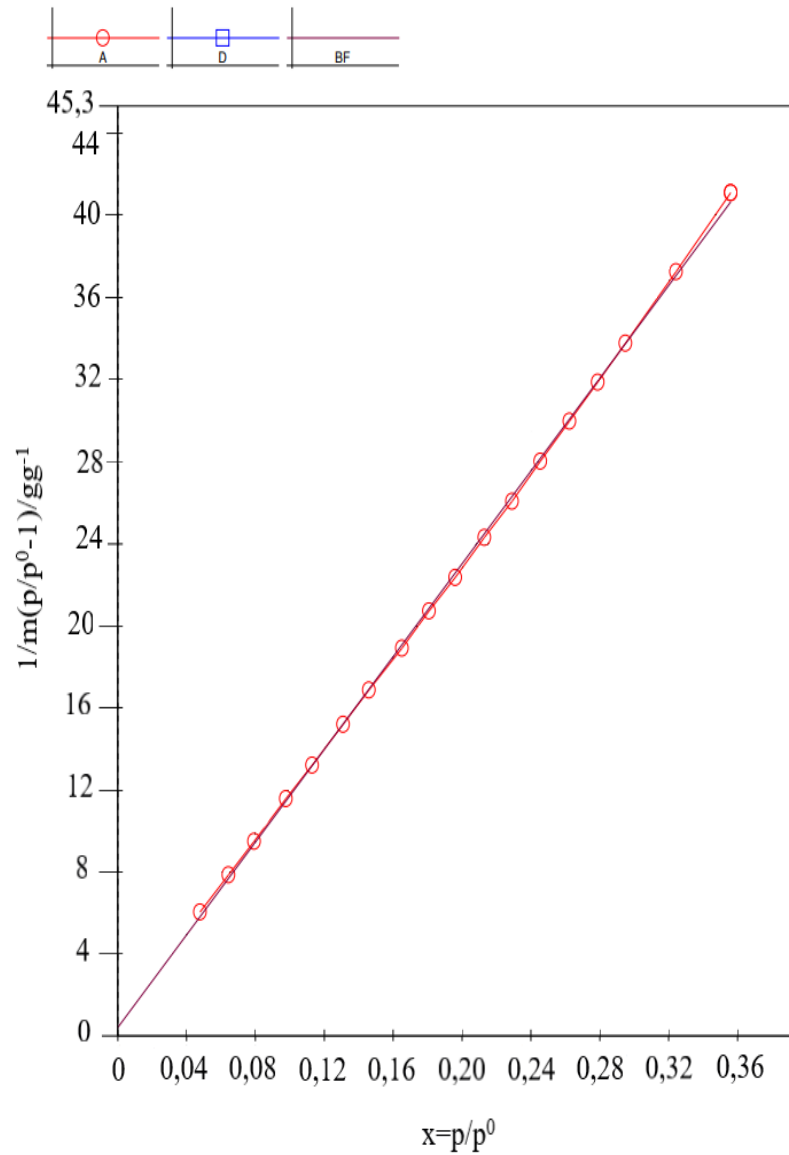
1000°C ’de ısıtılmış halloysit örneğinin azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi Şekil 4.39’de verilmiştir.



Şekil 4.39 1000°C ’de ısıtılmış halloysit örneğinin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi

Şekil 4.39’da verilen 1000°C’de ısıtılmış halloysit örneğinin adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterminde bağıl basıncın $x=0,96$ olduğu v değeri $0,167 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Bu verilerle özgül gözenek hacmi (V) $2,580 \times 10^{-4} \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

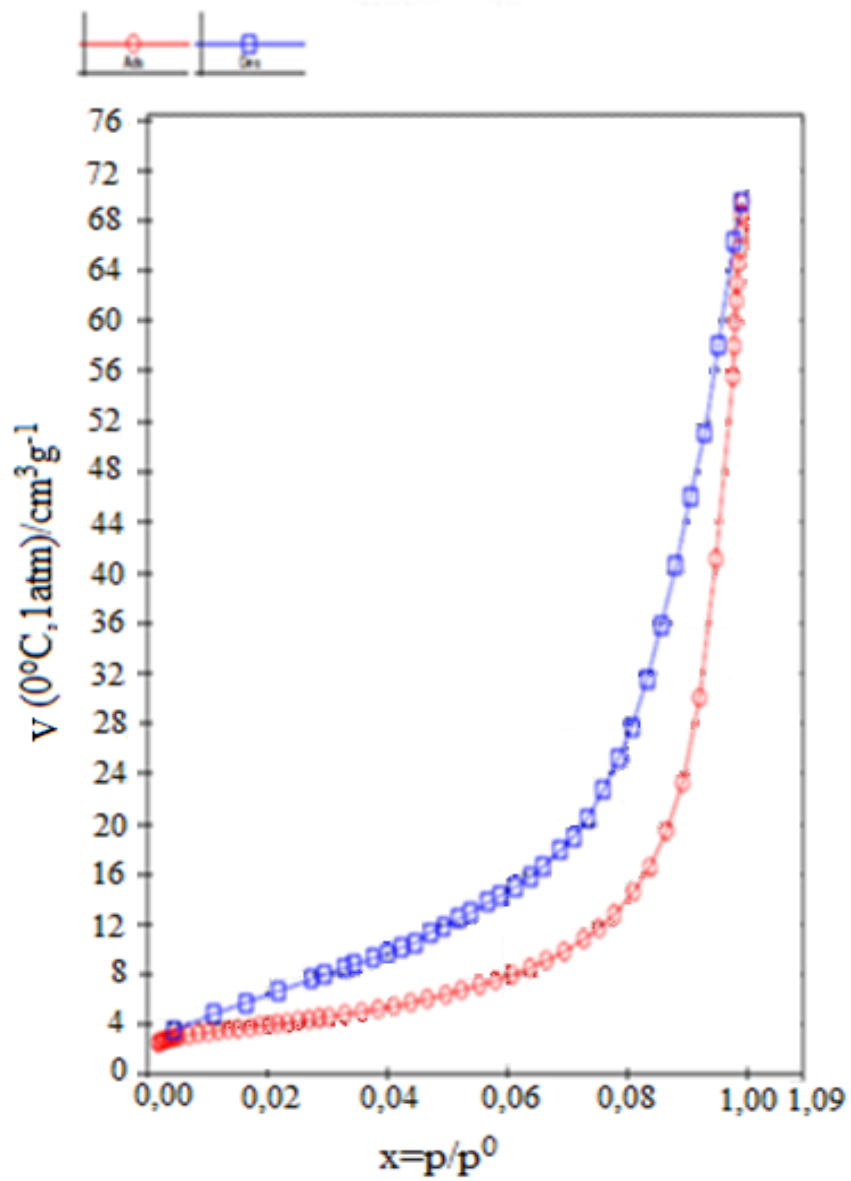
1000°C’de ısıtılmış halloysit örneği için doğru verecek şekilde yazılan Brunauer, Emmett ve Teller (BET) denkleminin göre bağıl denge basıncının $0,05 < x < 0,35$ olduğu aralıkta elde edilen BET doğrusu Şekil 4.40’da verilmiştir.



Şekil 4.280 1000°C’de ısıtılmış halloysit örneğinin BET doğrusu

Şekil 4.40'da verilen bağıl denge basıncının $0,05 < x < 0,35$ aralığındaki değerlerine karşılık gelen kütesel adsorpsiyon kapasiteleri kullanılarak çizilen 1000°C 'de ısıtılmış halloysit örneğinin BET doğru denkleminde hesaplanan özgül yüzey alanı $30,71 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

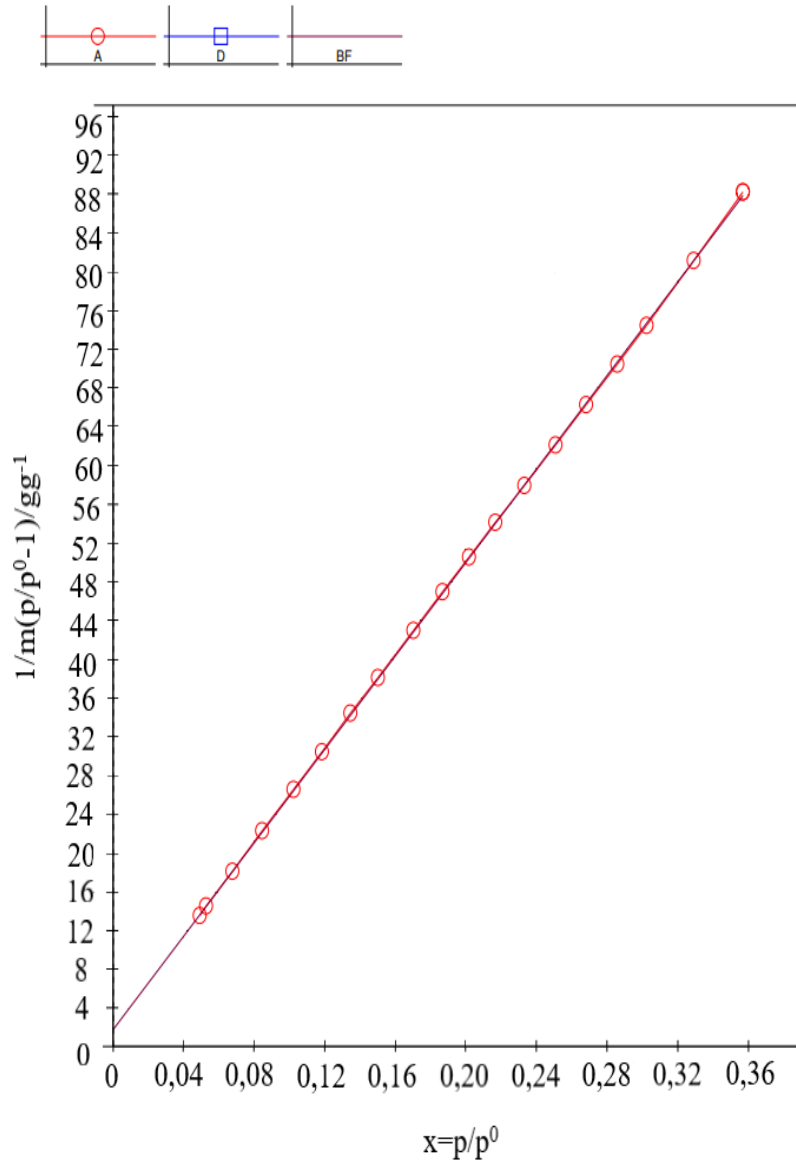
1100°C 'de ısıtılmış halloysit örneğinin azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi Şekil 4.41'de verilmiştir.



Şekil 4.41 1100°C 'de ısıtılmış halloysit örneğinin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi

Şekil 4.41’de verilen 1100°C’de ısıtılmış halloysit örneğinin adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterminde bağıl basıncın $x=0,96$ olduğu v değeri $0,106 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Bu verilerle özgül gözenek hacmi (V) $1,638 \times 10^{-4} \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

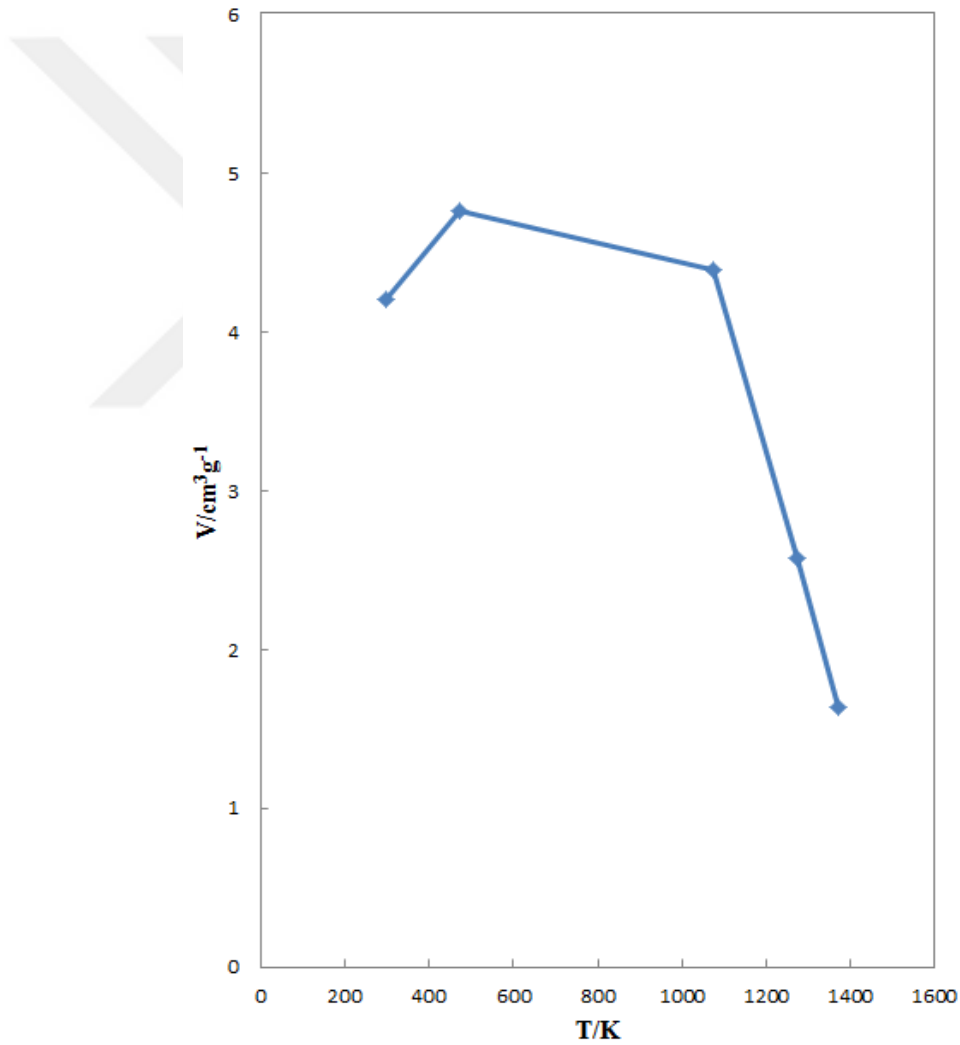
1100°C’de ısıtılmış halloysit örneği için doğru verecek şekilde yazılan Brunauer, Emmett ve Teller (BET) denkleminin $0,05 < x < 0,35$ olduğu aralıkta elde edilen BET doğrusu Şekil 4.42’de verilmiştir.



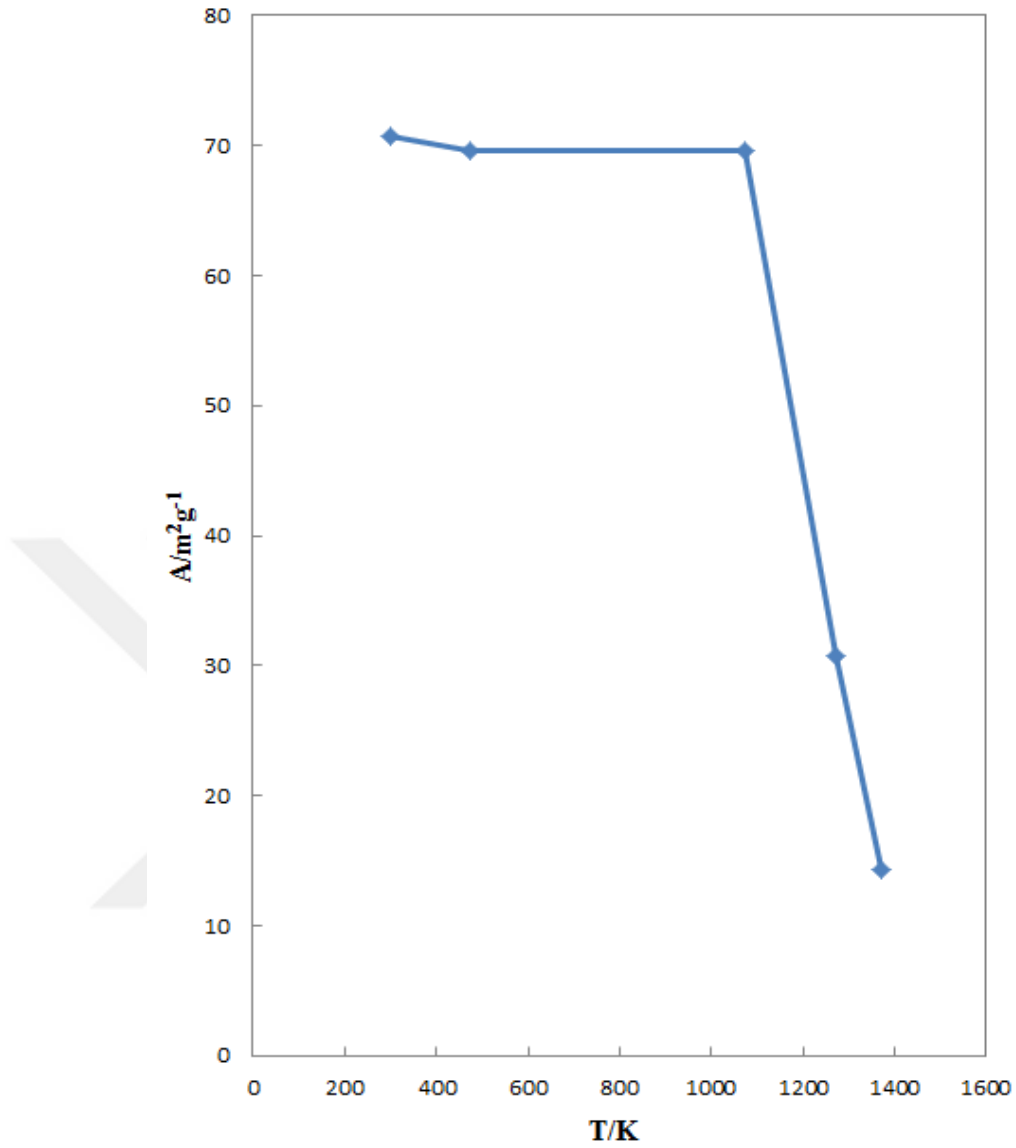
Şekil 4.42 1100°C’de ısıtılmış halloysit örneğinin BET doğrusu

Şekil 4.42’de verilen bağıl denge basıncının $0,05 < x < 0,35$ aralığındaki değerlerine karşılık gelen kütleli adsorpsiyon kapasiteleri kullanılarak çizilen 1100°C ’de ısıtılmış işlem görmüş halloysit örneğinin BET doğru denkleminde hesaplanan özgül yüzey alanı $14,35 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Doğal ve 200° , 800° , 1000° ve 1100°C de ısıtılmış işlem görmüş halloysit örnekleri için hesaplanan özgül gözenek hacimlerinin ve (v) özgül yüzey alanlarının (A) sıcaklıkla değişim grafikleri sırasıyla Şekil 4.43 ve Şekil 4.44’de verilmiştir.



Şekil 4.43 Doğal ve ısıtılmış işlem görmüş halloysit örneklerinin özgül gözenek hacimlerinin sıcaklıkla değişim grafiği

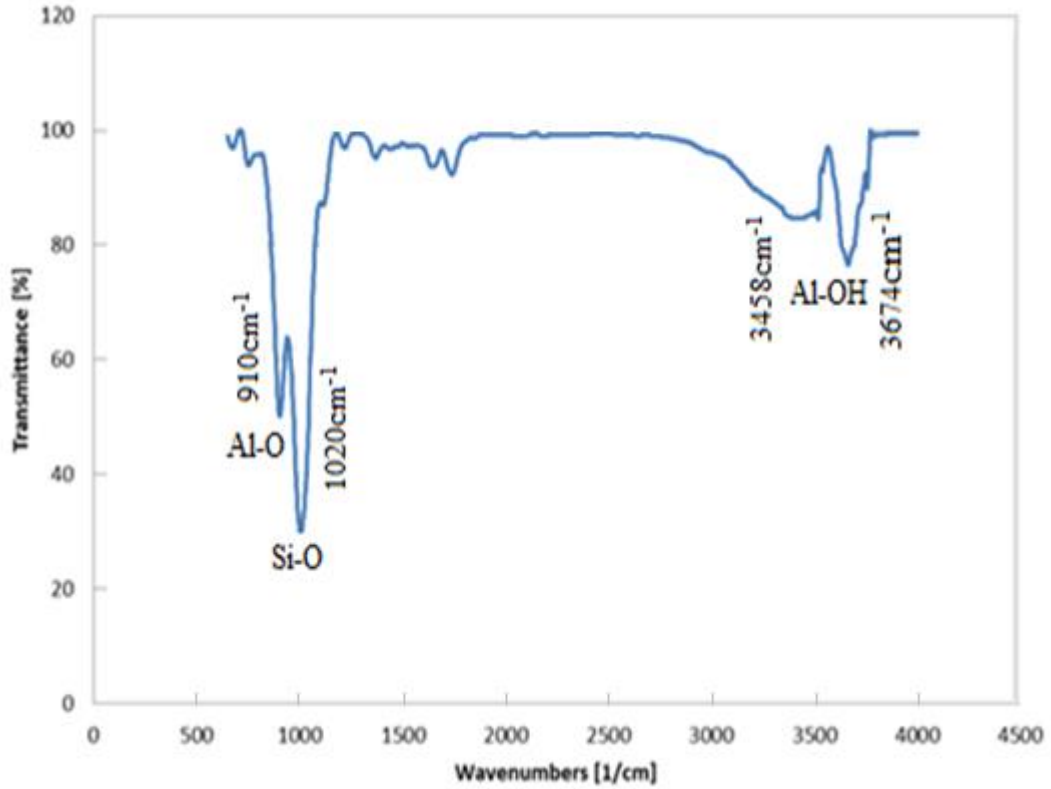


Şekil 4.44 Doğal ve ısıtılmış halloysit örneklerinin özgül yüzey alanlarının sıcaklıkla değişim grafiği

Şekil 4.43 ve Şekil 4.44 incelendiğinde doğal ve ısıtılmış halloysit örneklerinin özgül gözenek hacimlerinin ve özgül yüzey alanlarının 800°C'ye kadar fazla değişmediği gözlenmiştir. Sıcaklık 1000°C'ye geldiğinde ise hızlı bir düşüş görülmüştür. Bu da halloysitin yapısının 1000°C'ye kadar korunduğunu göstermektedir.

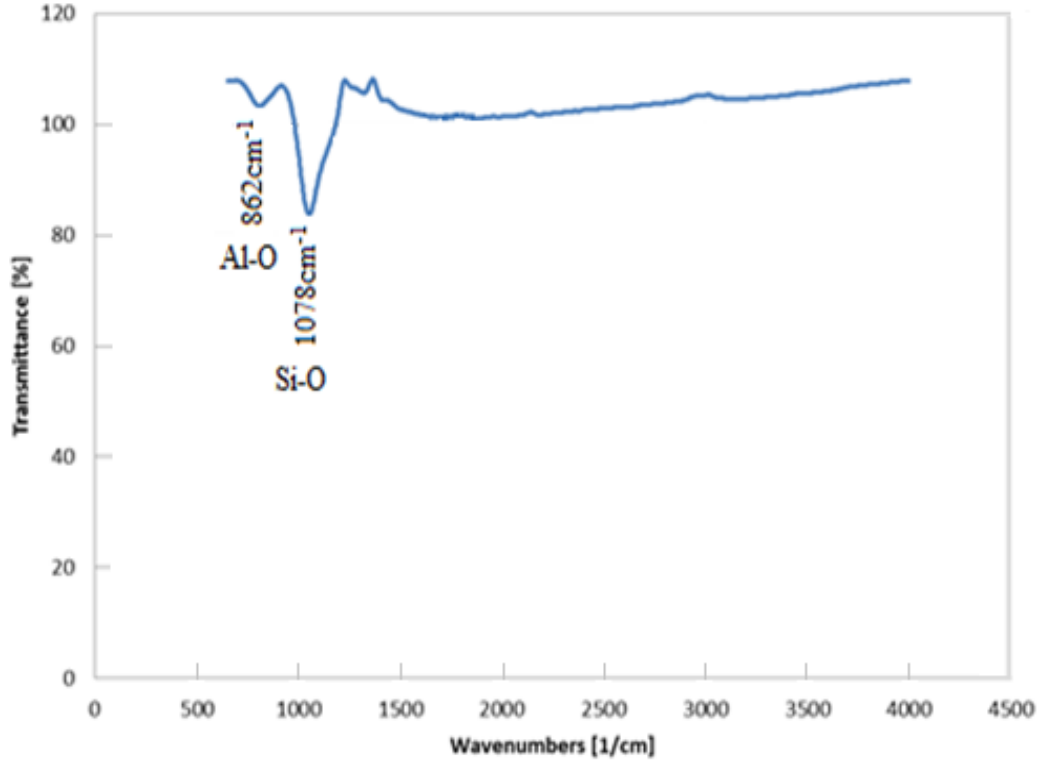
4.6 FT-IR

Doğal halloysit örneğine ait bağların bükülme ve gerilme titreşimlerinden kaynaklanan FTIR spektrumları Şekil 4.45’de verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde halloysite ait Al-OH’ın titreşim bandı 3674 cm^{-1} ’de, $3400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen çeşitli bantlar halloysitin yapısındaki absorbe sudan kaynaklandığı ve 910 cm^{-1} Al-O gerilme titreşim bandı ve 1020 cm^{-1} ’de Si-O gerilme titreşim bandı olduğu gözlenmektedir.



Şekil 4.45 Doğal halloysit örneğinin FTIR spektrumu

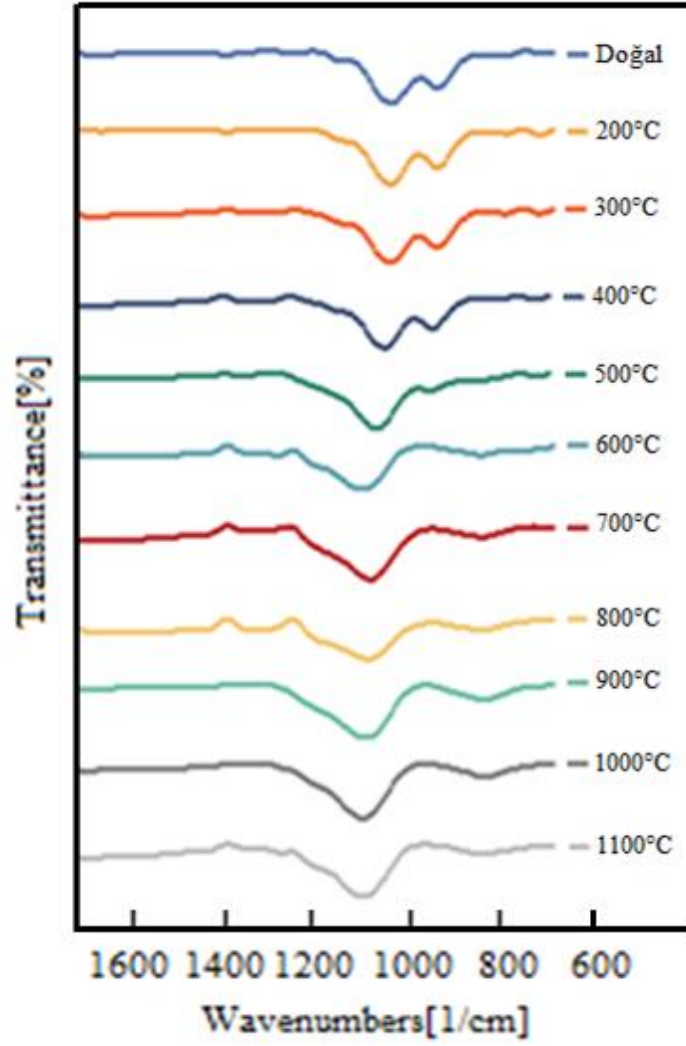
Sıcaklık 600°C ’de sabit tutularak ısıtılma işlemi görmüş halloysit örneğine ait bağların bükülme ve gerilme titreşimlerinden kaynaklanan FTIR spektrumları Şekil 4.46’da verilmiştir.



Şekil 4.46 600°C de 2 saat ısıtıl işlem görmüş halloysit örneğinin FTIR spektrumu

Doğal halloysite ait FTIR spektrumundaki 3674 cm^{-1} 'de görülen bant şiddeti sıcaklık yükseldikçe azalmıştır. Şekil 4.46'da görüldüğü üzere de 600°C'den itibaren tamamen kaybolmuştur. Bu durum dehidroksilasyon sonucunda -OH gruplarının yapıdan uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır.

Doğal ve çeşitli sıcaklıklarda 2 saat boyunca ısıtıl işlem görmüş halloysit örneklerine ait FTIR spektrumları Şekil 4.47'de verilmiştir.

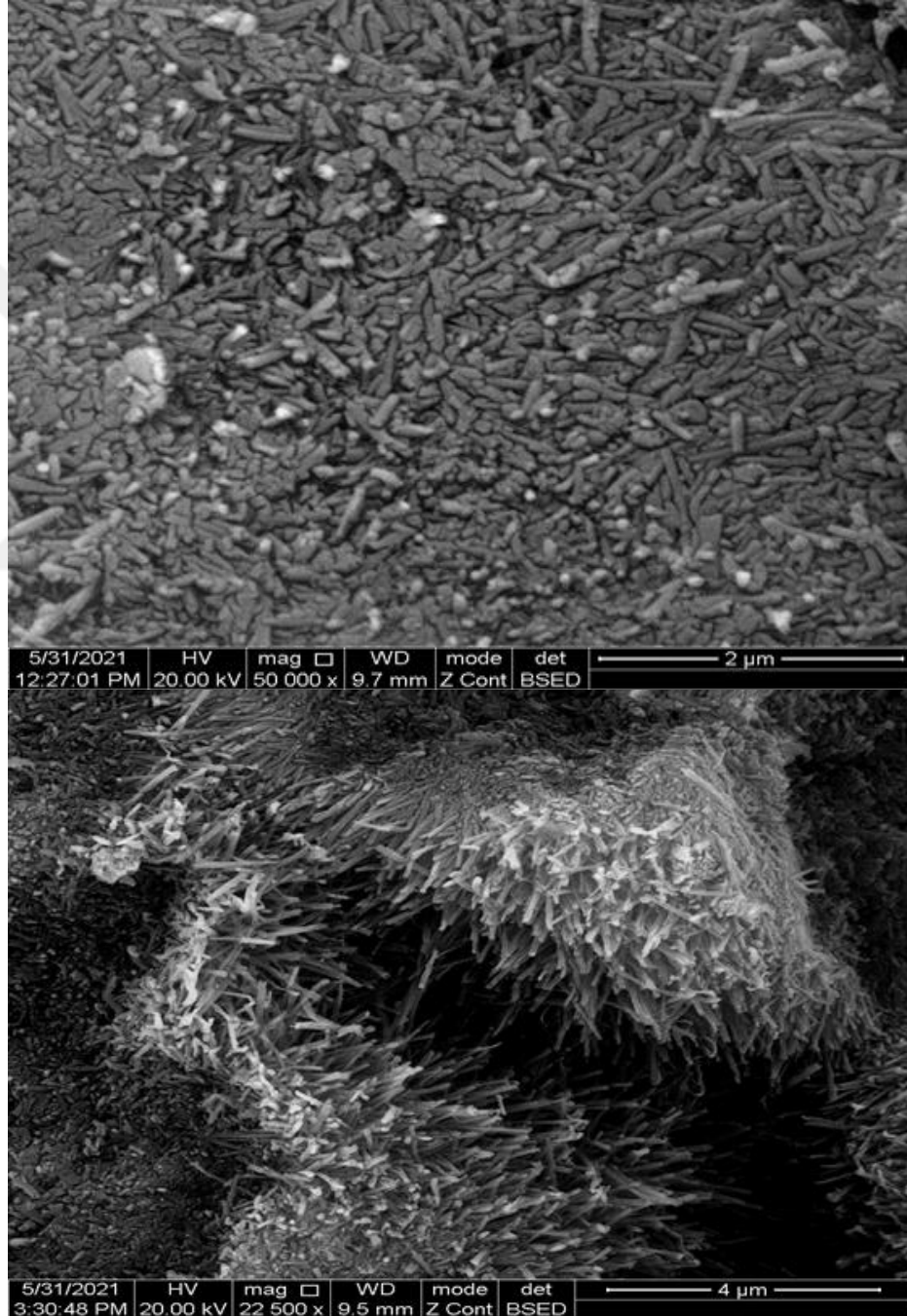


Şekil 4.47 Doğal halloysit örneği ve çeşitli sıcaklıklarda 2 saat boyunca ısıtılmış halloysit örneklerinin FTIR spektrumları

Şekil 4.47 incelendiğinde 400°C'ye kadar ısıtılmalarda gözlenen spektrumların doğal halloysite ait spektruma benzer olduğu görülmektedir. 600°C'de 862 cm^{-1} değerinde görülen Al-O titreşim bant şiddetinin azaldığı 700°C'de ise tamamen kaybolduğu belirlenmiştir. Bu durum, sıcaklık artışı ile meydana gelen dehidroksilasyon sonucu halloysitin Al-O-Si bağlarının yıkımının eşlik ettiğini ve amorf SiO_2 ve Al_2O_3 'ün faz dönüşümüne yol açarak metahalloysit oluştuğunu göstermektedir. Sıcaklık 600°C'den 900°C'ye yükseldikçe 1078 cm^{-1} değerinde görülen Si-O-Si bükülme bandının genişleyerek daha yüksek dalga boyu değerlerine doğru kaydığı görülmüştür. Sıcaklık 1000°C'ye geldiğinde ise pik şiddetinin artması amorf silikanın mullite dönüşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.7 Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS)

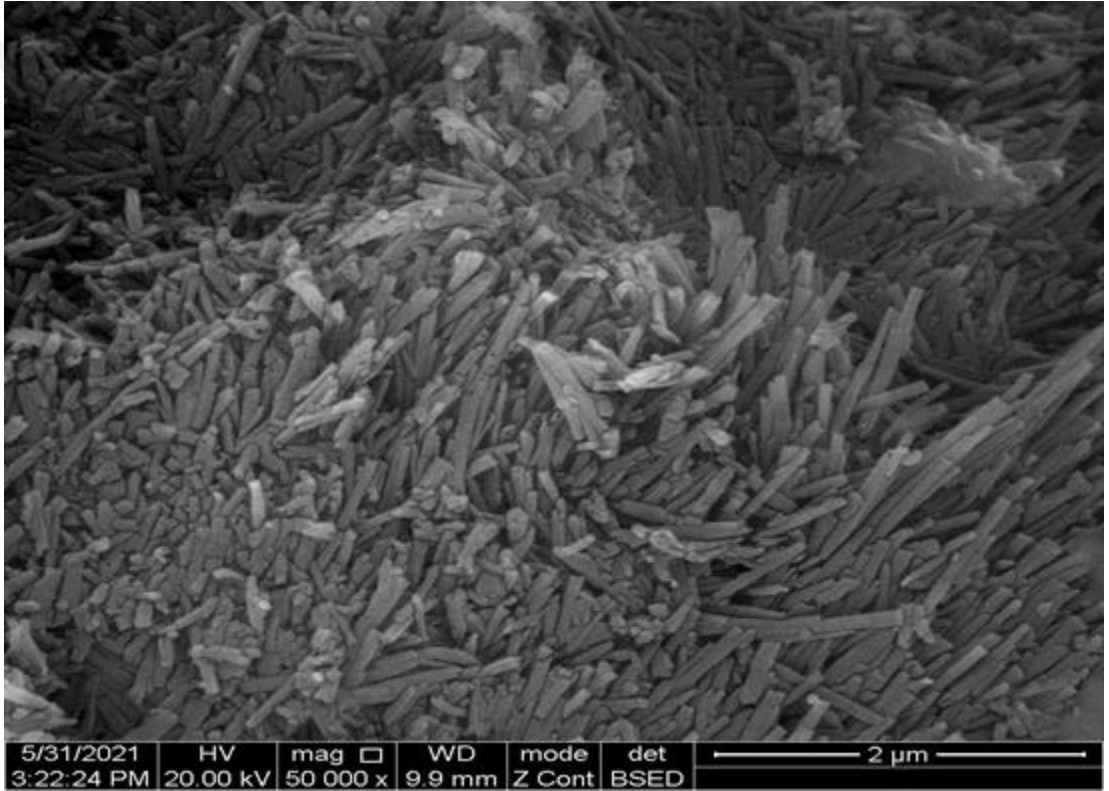
Doğal halloysit örneğinin farklı büyütmelerle çekilen SEM görüntüleri Şekil 4.48’de verilmiştir.



Şekil 4.48 Doğal halloysit örneğine ait SEM görüntüleri

Doğal halloysite ait morfoloji incelemeleri amacıyla taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilen 20 kV ve x22500-x50000 büyütme aralığında görüntüler alınmıştır. Şekil 4.48 incelendiğinde, doğal halloysitin ince uzun çubuklara benzer nanotüp morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. Bu görüntüler XRD desenlerinde bulunan halloysit nanotüpü temsil eden pikleri desteklemektedir.

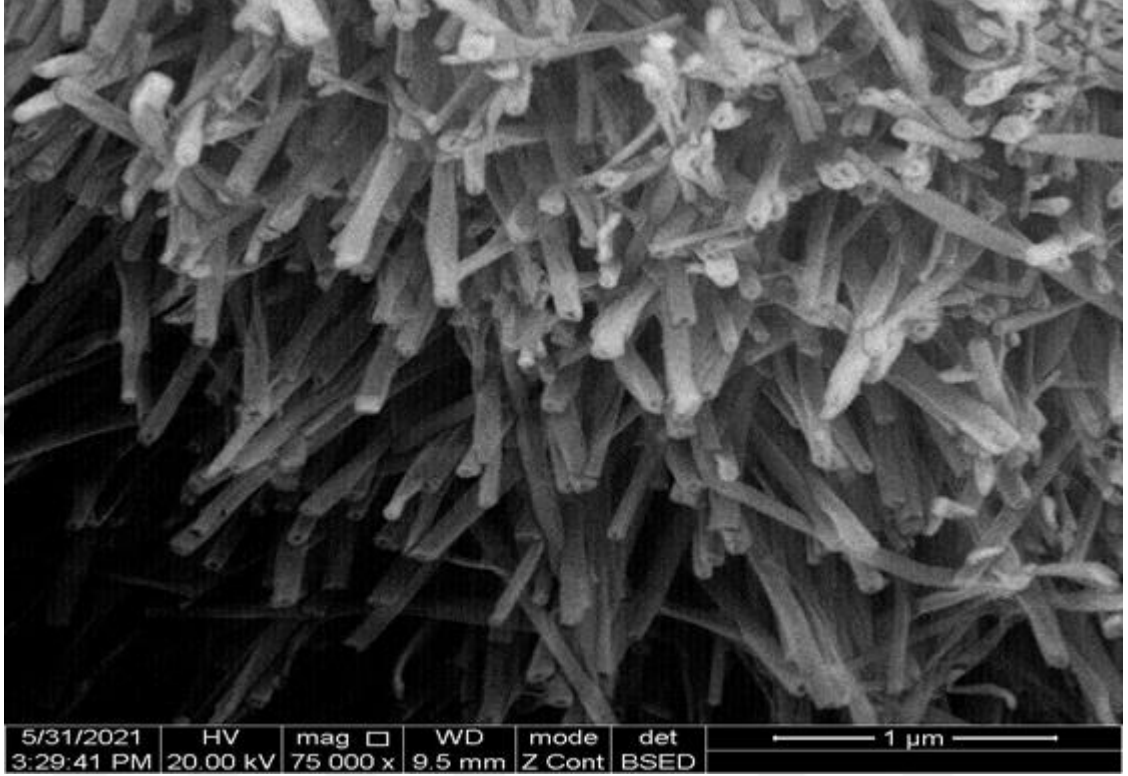
Şekil 4.49’da ise 100°C’ de 2 saat ısıtılarak işlenmiş halloysit örneğine ait SEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4.49 100°C’ de 2 saat ısıtılarak işlenmiş halloysit örneğine ait SEM görüntüsü

100°C’de ısıtılarak işlem görmüş halloysit örneğinin morfoloji incelemeleri amacıyla taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilen 20 kV ve x50000 büyütme oranında görüntüsü alınmıştır. Şekil 4.49 incelendiğinde 100°C’de ısıtılarak işlem uygulanan halloysit örneğinin nanotüplerinde belirgin bir değişim gözlenmemiştir.

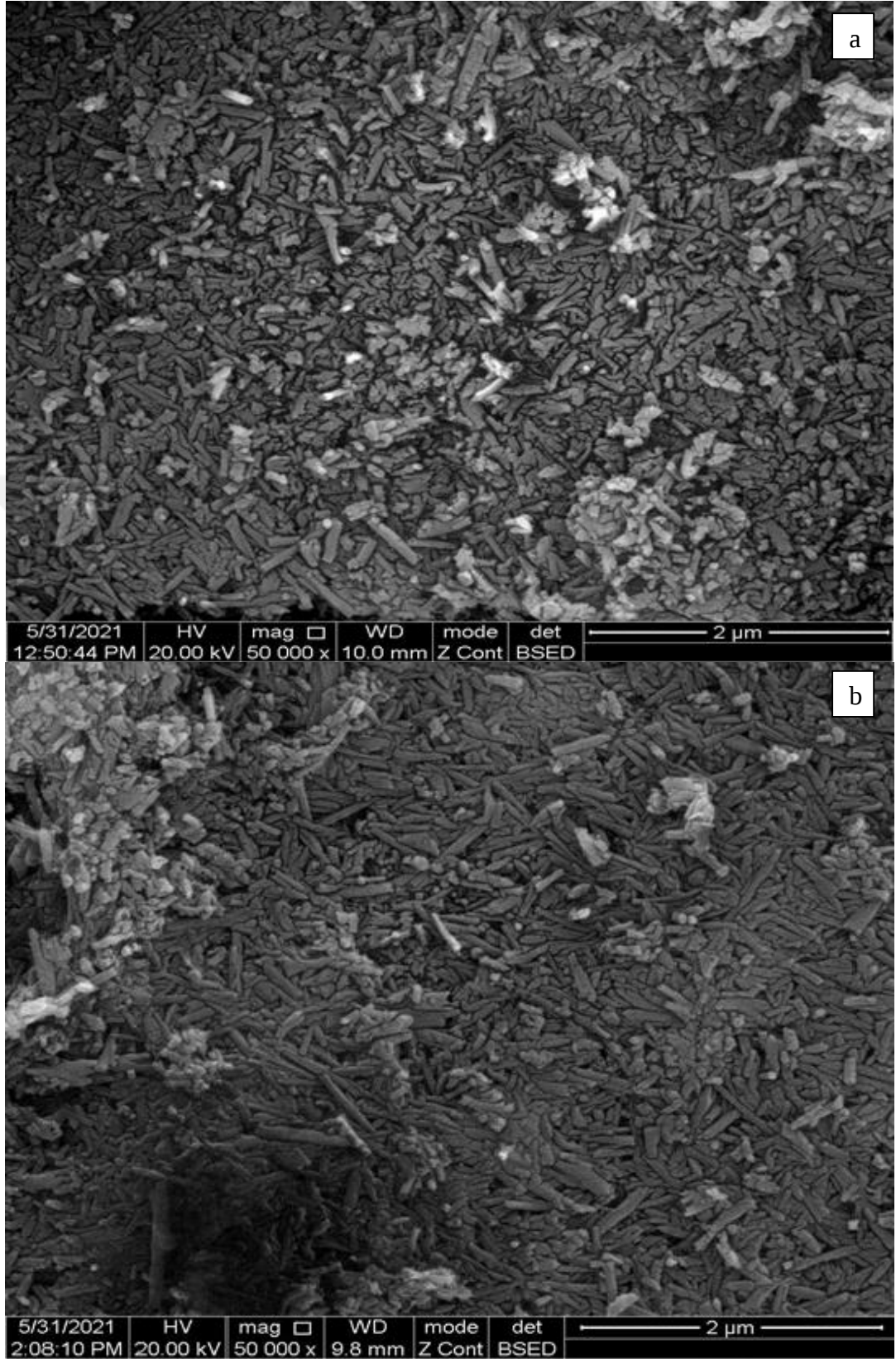
Şekil 4.50’de 300°C’de ısıt ışılem görmüş halloysit örneğine ait SEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4.50 300°C’de 2 saat ısıt olarak ışılenmiş halloysit örneğine ait SEM görüntüsü

300°C’de ısıt ışılem görmüş halloysit örneğinin morfoloji incelemeleri amacıyla taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilen 20 kV ve x75000 büyütme oranında görüntüsü alınmıştır. Şekil 4.50 incelendiğinde 300°C’de ısıt ışılem uygulanan halloysit örneğinin nanotüplerinde belirgin bir değışimin olmadığı, nanotüplerideki lümen boşluklarının korunduğı gözlenmiştir.

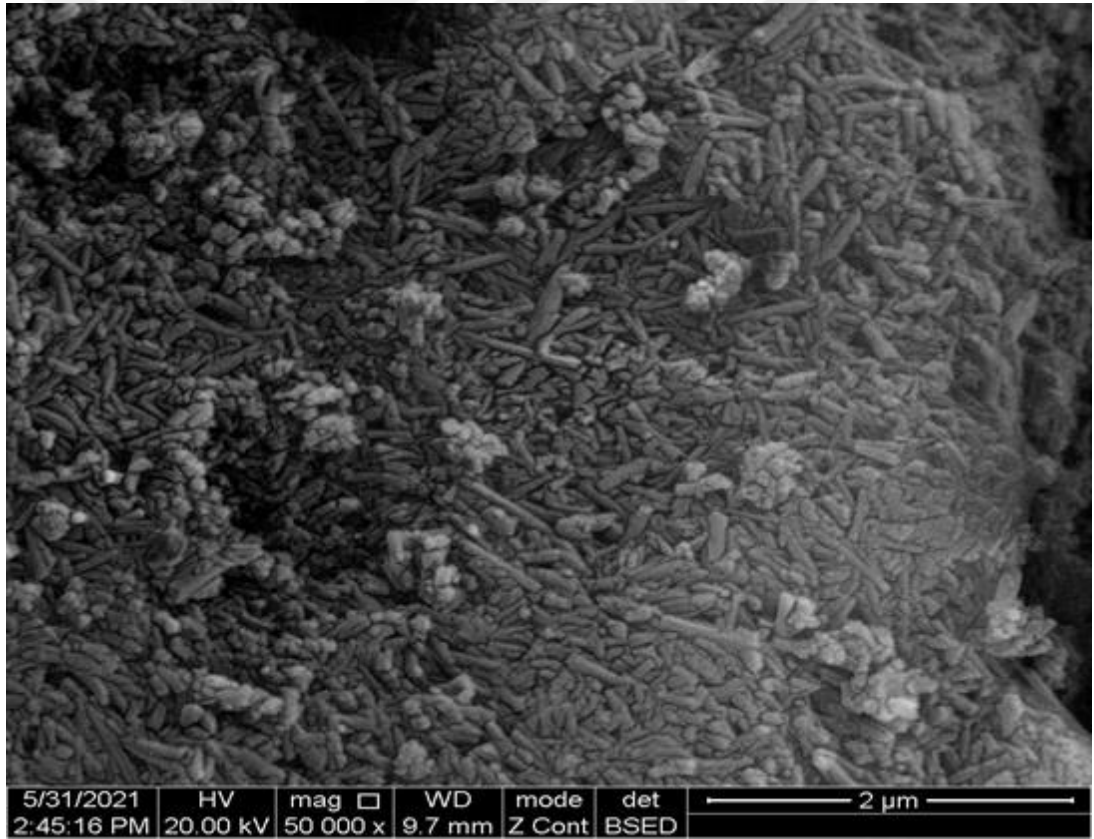
Şekil 4.51’de 500°C ve 600°C’de ısıt ışılem görmüş halloysit örneklerine ait SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.51 a)500°C’de b)600°C’de 2 saat ısıtılarak işlenmiş halloysit örneklerinin SEM görüntüleri

500°C ve 600°C’de ısıtıl işlem görmüş halloysit örneklerinin morfoloji incelemeleri amacıyla taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilen 20 kV ve x50000 büyütme oranında görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.51 incelendiğinde 500°C ve 600°C’de ısıtıl işlem görmüş halloysit örneklerinin nanotüplerinde belirgin bir değişimin olmadığı, nanotüplerindeki lümen boşluklarında daralma olduğu gözlenmiştir. Bu daralma halloysitin metahalloysite dönüşmesinden kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.52’de 900°C’de ısıtıl işlem görmüş halloysit örneğine ait SEM görüntüsü verilmiştir.

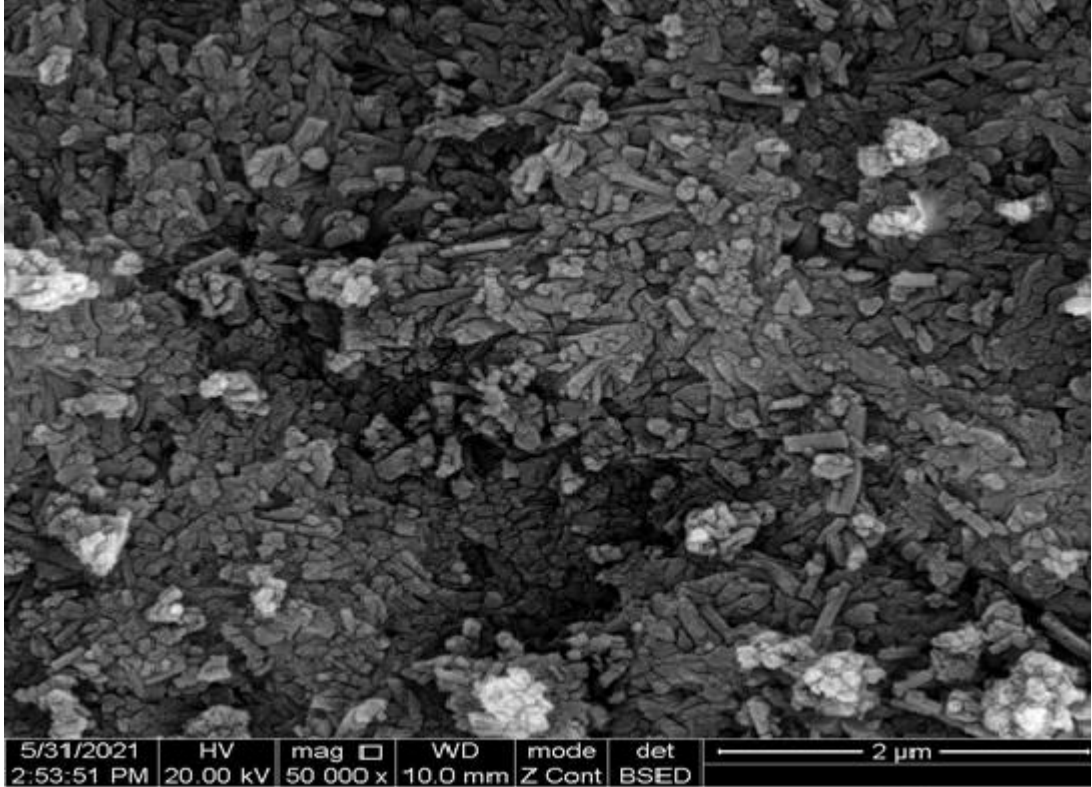


Şekil 4.52 900°C’de 2 saat ısıtıl olarak işlenmiş halloysit örneğinin SEM görüntüsü

900°C’de ısıtıl işlem görmüş halloysit örneğinin morfoloji incelemeleri amacıyla taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilen 20 kV ve x50000 büyütme oranında görüntüsü alınmıştır. Şekil 4.52 incelendiğinde 900°C’de ısıtıl işlem görmüş halloysit

örneğinin nanotüp yapısı yüksek termal kararlılık göstererek morfolojisi ve gözenekliliği neredeyse değişmemiştir.

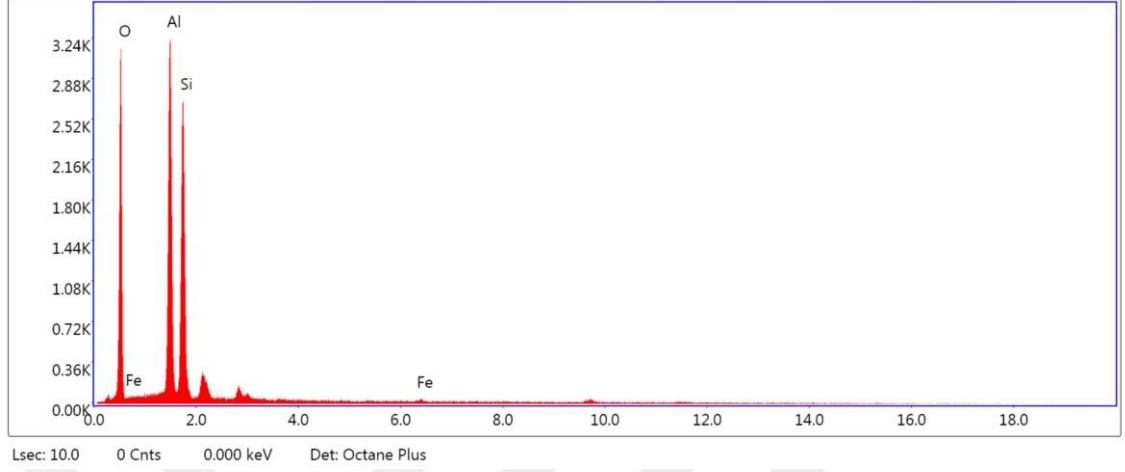
Şekil 4.53’de 1000°C’de ısıtılma işlemi görmüş halloysit örneğine ait SEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4.53 1000°C’de 2 saat ısıtılarak işlenmiş halloysit örneğinin SEM görüntüsü

Halloysitin 1000°C’de ısıtılmasıyla elde edilen örneğin Şekil 4.53’de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, halloysitin tüp şeklinin büyük ölçüde korunduğu, bununla birlikte nanotüplerin içindeki lümen boşluklarının kapandığı yani özgül yüzey alanlarının ve özgül gözenek hacimlerinin büyük oranda azaldığı sonucuna ulaşılmaktadır. Halloysit örneğine ait bazı nanotüplerin karakteristik yapısı olan yuvarlak şekilden mullit nanotüplerinin yapısı olan oval şekline dönüştüğü görülmektedir. Bu da halloysit örneğinin 1000°C’de mullite dönüşmeye başladığını desteklemektedir.

Doğal halloysit örneğine ait EDS analiz sonuçları Şekil 4.54'te verilmiştir.

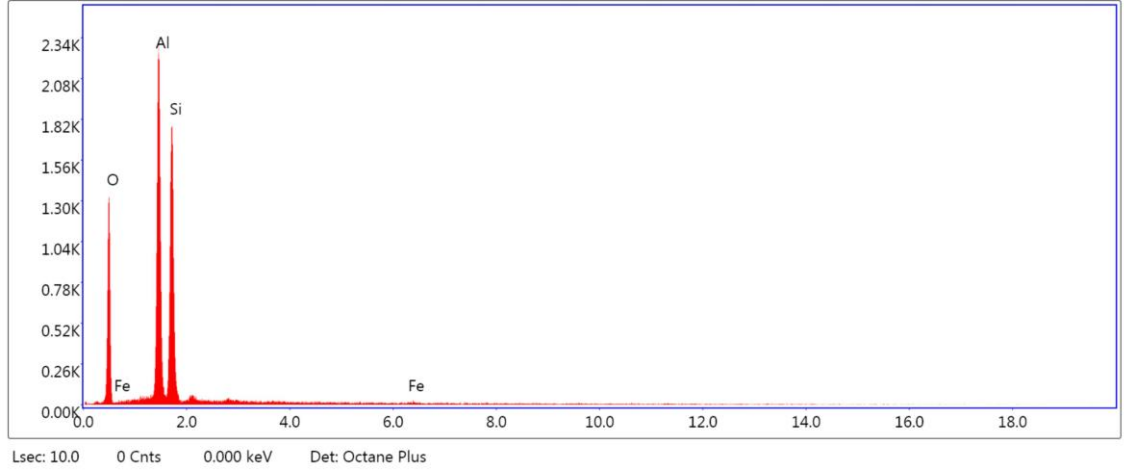


Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	52.16	65.36	1914.86	7.80	0.2151	1.0490	0.3932	1.0000
AlK	23.61	17.54	2610.43	4.57	0.1600	0.9339	0.7215	1.0055
SiK	23.66	16.89	2212.66	5.79	0.1389	0.9544	0.6144	1.0008
FeK	0.57	0.20	21.10	52.21	0.0050	0.8032	1.0049	1.0877

Şekil 4.54 Doğal halloysit örneğine ait EDS analizi sonuçları

Yapılan EDS analizi sonucunda doğal halloysit örneğinin yapısında, elementel halde Al, Si ve çok az miktarda da Fe bulunduğu Şekil 4.54'te görülmüştür. Bu veriler, deneylerde kullanılan halloysit örneğinin safsızlık içermediğini yani yüksek saflıkta bir örnek olduğunu göstermektedir.

1000°C'de ısıtılmış halloysit örneğine ait EDS analiz sonuçları Şekil 4.55'te verilmiştir.



Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	42.81	56.44	785.50	8.83	0.1569	1.0593	0.3459	1.0000
AlK	27.93	21.84	1840.02	4.28	0.2008	0.9435	0.7576	1.0057
SiK	28.58	21.46	1483.37	6.04	0.1658	0.9643	0.6013	1.0006
FeK	0.68	0.26	14.26	48.66	0.0060	0.8119	1.0012	1.0796

Şekil 4.55 1000°C’de 2 saat ısıtılarak işlenmiş halloysit örneğine ait EDS analizi sonuçları

Yapılan EDS analizi sonucunda 1000°C’de ısıtılarak işlem görmüş halloysit örneğinin yapısında doğal halloysitte olduğu gibi elementel halde Al, Si ve çok az miktarda da Fe bulunduğu Şekil 4.54’te görülmüştür. 1000°C’de ısıtılarak işlem görmüş halloysit örneğine ait veriler incelendiğinde, doğal halloysit örneğine ait verilerdeki oksijen miktarından düşük miktarda oksijen olduğu belirlenmiştir. Bu da 1000°C’de ısıtılarak işlem görmüş halloysit örneğinin dehidratasyon ve dehidroksilasyona uğraması sonucu kaybettiği H₂O ve -OH gruplarının içeriğindeki oksijen miktarından kaynaklanmaktadır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu doktora çalışmasında ulaşılan sonuçlar sırayla aşağıda verilmiştir.

- Balıkesir ilinin Turplu yöresinden alınan halloysit mineralinin saf olduğu yani kil veya kil dışı bir başka mineral içermediği kimyasal analiz, X-ışınları kırınımı, taramalı elektron mikroskopi ve EDS yöntemleri ile kanıtlanmıştır.
- Isıtma süresi uzadıkça metahalloysite dönüşümün arttığı görülmektedir.
- Isıl işlem gören halloysitin maruz kaldığı sıcaklık yükseldikçe daha kısa sürelerde tersinmez olarak metahalloysite dönüştüğü X ışınları kırınımı ile belirlenmiştir.
- Isıl işlem görmüş halloysit örnekleri ile ısıl işlem gördükten sonra saf suda bekletilen örneklerin karakteristik pik şiddetlerinin ısıtma süresi ile benzer şekilde değişmesi, halloysite ilişkin kristal suyunun tersinmez olarak uzaklaştığını göstermektedir. Çünkü, su içinde bekletildiğinde kristal suyu oluşmamakta, yani metahalloysit halloysite geri dönüşmemektedir.
- Halloysitin kristal suyu yanında adsorplanmış ve nanogözeneklerde yoğunlaşmış suyunun termal olarak uzaklaşmasından kaynaklanan dehidratasyonun 400°C’de tamamlandığı görülmüştür.
- Doğal ve ısıl işlem görmüş halloysit örnekleri için 900°C’ye kadar 1000°C’de gözlenen ekzotermik pik ise halloysitin kristal yapısını temsil etmektedir. 1000°C-1100°C’de ısıl işlem görmüş halloysit örneklerinde ise bu pik gözlenmemiştir. Bu da 1000°C’de kristal yapının değiştiğini göstermektedir.

- Sıfırıncı dereceden bir tepkime gibi davranan dehidratasyon için aktivasyon enerjisi $E^{\#}=32,5 \text{ kJmol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.
- Halloysitin $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ şeklindeki formülünde görülen hidroksil grupları 400°C ile 600°C arasında suya dönüşerek uzaklaşmaktadır. Birinci dereceden bir tepkime eşliğinde gerçekleştiği belirlenen bu dehidroksilasyonun aktivasyon enerjisi $E^{\#}=172,9 \text{ kJmol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.
- Dehidroksilasyon kesrine (α_2) bağlı olarak denge sabitinin $K=\alpha/(1-\alpha)$ şeklinde yazılabileceği varsayılarak van't Hoff denkleminde ΔH ve ΔS termodinamik nicelikleri hesaplanmıştır. Bu nicelikler kullanılarak dehidroksilasyon serbest entalpisi için $\Delta G=\Delta H-T\Delta S=144000-162T$ eşitliği bulunmuştur.
- Halloysitin kristal yapısının 1000°C 'de tümüyle çöktüğü belirlenmiştir.
- Ardı ardına yapılan ısıtma işlemleri sırasında halloysitin nanotüplerden oluşan görünümünün büyük ölçüde etkilenmediği taramalı elektron mikroskopi yöntemi ile belirlenmiştir.
- Taramalı elektron mikroskopi yöntemi ile halloysit örneğine ait bazı nanotüplerin karakteristik yapısı olan yuvarlak şekilden mullit nanotüplerinin yapısı olan oval şekline dönüştüğü görülmektedir. Bu da halloysit örneğinin 1000°C 'de mullite dönüşmeye başladığını desteklemektedir.

- Halloysitin nanogözenekli yapısının kristal yapısı çökene dek ısıtılma işlem sıcaklığı ile önemli ölçüde değişmediği -196°C 'de belirlenen azotun adsorpsiyon ve desorpsiyon verileri kullanılarak gözlenmiştir.
- Buna göre, halloysit 1000°C 'ye kadar yüksek sıcaklıklarda adsorplayıcı, katalizör yatağı ve katalizör olarak kullanılabilir nitelikte bir mineraldir.
- Adsorplama özelliklerinin yanısıra gaz ve sıvı geçirgenliklerinin de belirlenmesi bununla birlikte yüksek sıcaklıklarda termal kararlılık göstermesi halloysitin kullanım alanlarının genişletilmesine katkı sağlayacağı düşünülmüştür.

KAYNAKLAR

- Abdullayev, E., Lvov, Y., 2010. Clay nanotubes for corrosion inhibitor encapsulation: release control with end stoppers. *J. Mater. Chem.* 20, 6681–6687.
- Abdullayev, E., Joshi, A., Wei, W., Zhao, Y., Lvov, Y., 2012. Enlargement of halloysite clay nanotube lumen by selective etching of aluminum oxide. *ACS Nano* 6, 7216–7226.
- Aguzzi, C., Cerezo, P., Viseras, C. ve Caramella C., 2007. Use of clays as drug delivery systems: possibilities and limitations. *Applied Clay Science*, 36, 22–36.
- Alemdar, A., 2001. Bentonit ve MMT dispersiyonlarının reolojik, viskoelastik, koloidal özellikleri üzerine organik ve inorganik katkıların etkisi, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Alexander, L.T., Faust, G.T., Hendricks, S.B., Insley, H., McMurdie, H.F., 1943. Relationship of the clay minerals halloysite and endellite. *Am. Mineral.* 28, 1–18.
- Alhuthali, A., Low, I.M., 2013. Water absorption, mechanical, and thermal properties of halloysite nanotube reinforced vinyl-ester nanocomposites. *J. Mater. Sci.* 48, 4260–4273.
- Ambroise, J.A., Gniewek, I., Dejean, J. and Pera, J., 1987. *American Ceramic Society Bulletin*, 66, 1731-1733.
- Antill, S.J., 2003. Halloysite: a low-cost alternative nanotube. *Aust. J. Chem.* 56, 723.
- Bailey, S.W., 1990. Halloysite—a critical assessment. In: Farmer, V.C., Tardy, Y. (Eds.), *Surface Chemistry Structure and Mixed Layering of Clays. Proceedings of the 9th International Clay Conference 1989, Strasbourg, France. Sciences Geologiques*. 86, 89–98.
- Bates, T.F., Hildebrand, F.A., Swineford, A., 1950. Morphology and structure of endellite and halloysite. *Am. Mineral.* 35, 463–484.
- Barrer, R.M. 1978. *Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves.* Academic Press, London.
- Baykal, A., 2007. Kil Mineralleri Ders Notları. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları No: 323. İzmir.

- Belkassa, K., Bessaha, F., Marouf-Khelifa, K., Batonneau-Gener, I., Comparot, J.D., Khelifa, A., 2013. Physicochemical and adsorptive properties of a heat-treated and acid-leached Algerian halloysite. *Colloids Surf. A* 421, 26–33.
- Bergaya, F., Dion, P., Alcover, J.F., Clinard, C., Tchoubar, D., 1996. TEM study of kaolinite thermal decomposition by controlled-rate thermal analysis. *J. Mater. Sci.* 31, 5069–5075.
- Bergaya, F. and Lagaly, G., 2013. Chapter 1 General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science, *Developments in Clay Science*. Bergaya, F., Lagaly, G. (eds.) Elsevier.
- Berthier, P., 1826. Analyse de l'halloysite. *Ann. Chim. Phys.* 32, 332–335.
- Bradley, W.F., 1945. Diagnostic criteria for clay minerals. *Am. Mineral.* 30, 704–713.
- Bradley, W.F. and Grim, R.E. 1951. High temperature thermal effects of clay and related materials. *American Mineralogist*, 36, 182–201.
- Brigatti, M., Galan, E., Theng, B. and Lagaly, G., 2006. *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science*, volume 1, Elsevier, Amsterdam, pp. 19–87.
- Brindley, G.W., Goodyear, J., 1948. X-ray studies of halloysite and metahalloysite. Part II. The transition of halloysite to metahalloysite in relation to relative humidity. *Mineral. Mag.* 28, 407–422.
- Brindley, G.W., Nakahira, M., 1959. The kaolinite-mullite reaction series: I, A survey of outstanding problems. *J. Am. Ceram. Soc.* 42, 311–314.
- Brindley, G.W., 1961. Kaolin, serpentine and kindred minerals. In: Brown, G. (Ed.), *The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals*. Mineralogical Society of London, London, pp. 51–131.
- Brindley, G.W., Pedro, G., 1976. Meeting of the Nomenclature Committee of A.I.P.E.A., Mexico City, July 21, 1975. *AIPEA Newsletter* No. 12, pp. 5–6.
- Brindley, G.W. 1978. Thermal reactions of clay and clay minerals. *Ceremica*, 24, 217–224.
- Brindley, G.W., Lemaitre, J., 1987. Thermal, oxidation and reduction reactions of clay minerals. In: Newman, A.C.D. (Ed.), *Chemistry of Clays and Clay Minerals*. Mineralogical Society, London, pp. 319–370.
- Brown, I.W.M., Mackenzie, K.J.D., Bowden, M.E., Meinhold, R.H., 1985. Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by Si-29 and Al-27 solid-state nuclear magnetic resonance: II, High-temperature transformations of metakaolinite. *J. Am. Ceram. Soc.* 68, 298–301.

- Brown, I.W.M., Mackenzie, K.J.D., Meinhold, R.H., 1987. The thermal-reactions of montmorillonite studied by high-resolution solid-state Si-29 and Al-27 NMR. *J. Mater. Sci.* 22, 3265–3275.
- Bushell, S.W., 1977. *Chinese Pottery and Porcelain*. Oxford University Press, Kuala Lumpur.
- Carazo, E., Borrego-Sánchez, A., Sánchez-Espejo, R., García-Villén, F., Cerezo P., Aguzzi, C., Viseras, C., 2018. Kinetic and Thermodynamic Assessment on Isoniazid/Montmorillonite Adsorption, *Applied Clay Science*, Volume 165, Pages 82-90, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.08.009>.
- Cases, J.M., Grillet, Y., Francois, M., Michot, L., Villieras, F., Yvon, J., 1991. Evolution of the porous structure and surface area of palygorskite under vacuum thermal treatment. *Clay Clay Miner.* 39, 191–201.
- Ceylan, H., Yıldız, A. and Sarıkaya, Y. 1993. Investigation of the adsorption of fatty acids on two different clay using IR, DTA and TGA techniques. *Turkish Journal of Chemistry*, 17, 267-272.
- Cheng, H., Liu, Q., Yang, J., Ma, S., Frost, R.L., 2012. The Thermal Behavior of Kaolinite Intercalation Complexes-A Review, *Thermochimica Acta*, Volume 545, Pages 1-13, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.04.005>.
- Churchman, G.J., Carr, R.M., 1975. The definition and nomenclature of halloysites. *Clay Clay Miner.* 23, 382–388.
- Churchman, G.J., Theng, B.K.G., 1984. Interactions of halloysites with amides: mineralogical factors affecting complex formation. *Clay Miner.* 19, 161–175.
- Churchman, G.J., 1990. Relevance of different intercalation tests for distinguishing halloysite from kaolinite in soils. *Clay Clay Miner.* 38, 591–599.
- Coats A.V. and Redfern J.P., 1964. Kinetic parameters from thermogravimetric data [J]. *Nature* 196, 68-69.
- Costanzo, P.M., Giese, R.F., 1985. Dehydration of synthetic hydrated kaolinites: a model for the dehydration of halloysite (10Å). *Clay Clay Miner.* 33, 415–423.
- Costanzo, P.M., Giese, R.F., Lipsicas, M., Straley, C., 1982. Synthesis of a quasi-stable hydrated kaolinite and heat capacity of interlayer water. *Nature* 296, 549–551.
- Costanzo, P.M., Giese, R.F., Lipsicas, M., 1984. Static and dynamic structure of water in hydrated kaolinites: I, The static structure. *Clay Clay Miner.* 32, 419–428.

- Delvaux, B., Tessier, D., Herbillon, A.J., Burtin, G., Jaunet, A.M., Vielvoye, L., 1992. Morphology, texture, and microstructure of halloysitic soil clays as related to weathering and exchangeable cation. *Clay Clay Miner.* 40, 446–456.
- Deng, S., Zhang, J., Ye, L. and Wu, J., 2008. Toughening epoxies with halloysite nanotubes, *Polymer*, 49 (23), 5119-5127.
- Dion, P., Alcover, J.F., Bergaya, F., Ortega, A., Llewellyn, P.L., Rouquerol, F., 1998. Kinetic study by controlled-transformation rate thermal analysis of the dehydroxylation of kaolinite. *Clay Miner.* 33, 269–276.
- Djemai, A., Balan, E., Morin, G., Hernandez, G., Labbe, J.C., Muller, J.P., 2001. Behavior of paramagnetic iron during the thermal transformations of kaolinite. *J. Am. Ceram. Soc.* 84, 1017–1024.
- Ece, O.I., Schroeder, P.A., Smiley, M.J., Wampler, J.M., 2008. Acid-sulphate hydrothermal alteration of andesitic tuffs and genesis of halloysite and alunite deposits in the Biga Peninsula, Turkey. *Clay Miner.* 43, 281–315.
- Ece, O.I., Ekinci, B., Schroeder, P.A., Crowe, D., Esenli, F., 2013. Origin of the Duvertepe kaolinalunite deposits in Simav Graben, Turkey: timing and styles of hydrothermal mineralization. *J. Volcanol. Geoth. Res.* 255, 57–78.
- Eser, N., 2010. Bazı Halloysit-Polimer Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.
- Eslinger, E. and Pevear, D.R., 1988. *Clay Minerals for Petroleum Geologists and Engineers: SEPM Short Course Notes No. 22*, Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Tulsa, Oklahoma.
- Farmer, V.C., McHardy, W.J., Palmeli, F., Violante, A., Violante, P., 1991. Synthetic allophanes formed in calcareous environments: nature, conditions of formation and transformation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55, 1162–1166.
- Faust, G.T., 1955. The endellite-halloysite nomenclature. *Am. Mineral.* 40, 1110–1118.
- Finlay, R., 2010. *The Pilgrim Art: Cultures of Porcelain in World History*. University of California Press, California.
- Frost, R.L., Vassallo, A.M., 1996. The dehydroxylation of the kaolinite clay minerals using infrared emission spectroscopy. *Clay Clay Miner.* 44, 635–651.
- Fujii, K., Nakagaito, A.N., Takagi, H., Yonekura, D., 2014. Sulfuric acid treatment of halloysite nanoclay to improve the mechanical properties of PVA/halloysite transparent composite films. *Compos. Interfaces* 21, 319–327.

- Giese, R.F.Jr., 1988. Chapter 3. Kaolin Minerals: Structures and Stabilities. Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas). (Editor: Bailey, S.W.) MSA Rev Mineral 19:29–66.
- Gleiter, H., 2000. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta Mater.* 48, 1–29.
- Grim, R.E., 1950. Modern Concepts of Clay Materials. *J. Geol.*, 50, 225–275.
- Güler, Ç. and Sarier, N. 1990. Kinetics of the thermal dehydration of acid-activated montmorillonite by the rising temperature technique. *Thermochimica Acta*, 159, 29-33.
- Hampel, B.F., Cutler, I.B., 1953. Some ceramic properties of halloysite. *J. Am. Ceram. Soc.* 36, 30–34.
- Hanid, N. A., Wahit, M. U. and Guo, Q., Mahmoodian, S., Soheilmoghaddam, M., 2014. Development of regenerated cellulose/halloysites nanocomposites via ionic liquids, Carbohydrate polymers, 99, 91-97.
- Hart, R.D., Gilkes, R.J., Siradz, S., Singh, B., 2002. The nature of soil kaolins from Indonesia and Western Australia. *Clay Clay Miner.* 50, 198–207.
- Hashimoto, I., Jackson, M.L., 1958. Rapid Dissolution of Allophane and Kaolinite-Halloysite After Dehydration. *Clays Clay Miner.* 7, 102–113. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1958.0070104>
- Hayashi, H., Otsuka, R., Imai, N., 1969. Infrared study of sepiolite and palygorskite on heating. *Am. Mineral.* 53, 1613–1624.
- Hendricks, S.B., 1938. On the crystal structure of the clay minerals: dickite, halloysite and hydrated halloysite. *Am. Mineral.* 23, 295–301.
- Hillier, S., Ryan, P.C., 2002. Identification of halloysite (7Å°) by ethylene glycol solvation: the ‘MacEwan effect’. *Clay Miner.* 37, 487–496.
- Höchstötter K.H., Lim G. T., Altstädt V., 2008. Novel polyamide nanocomposites based on silicate nanotubes of the mineral halloysite. *Composites Science and Technology*, 69 (3–4), 330-334. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.10.011>
- Iglesia A.L., Galan E., 1975. Halloysite-Kaolinite Transformation at Room Temperature. *Clays and Clay Minerals*, 23, 99-113.
- Inoue, A., Utada, M., Hatta, T., 2012. Halloysite-to-kaolinite transformation by dissolution and recrystallization during weathering of crystalline rocks. *Clay Miner.* 47, 373–390.

- Johnson, S.L., Guggenheim, S. and Van Groos, A.F.K., 1990. Thermal Stability of Halloysite by High-Pressure Differential Thermal Analysis. *Clays and Clay Minerals*. Vol. 38. No. 5, 477-484.
- Joshi, R.C., Achari, G., Horfield, D. and Nagaraj, T.S. 1994. Effect of heat treatment on strength of clays. *Journal of Geotechnical Engineering*, 120, 1080-1088.
- Joussein, E., Petit, S., Churchman, J., Theng, B., Righi, D., Delvaux, B., 2005. Halloysite clay minerals—a review. *Clay Miner.* 40, 383–426.
- Joussein, E., Petit, S., Fialips, C.I., Vieillard, P., Righi, D., 2006. Differences in the dehydration/rehydration behavior of halloysites: new evidence and interpretations. *Clay Clay Miner.* 54, 473–484.
- Joussein, E., 2016. Nanosized Tubular Clay Minerals Halloysite and Imogolite. *Geology and Mineralogy of Nanosized Tubular Halloysite*. P. Yuan, A. Thill, F. Bergaya (eds.) Elsevier, 2,12-41.
- Kadi, S., Lellou, S., Marouf-Khelifa, K., Schott, J., Gener-Batonneau, I., Khelifa, A., 2012. Preparation, characterisation and application of thermally treated Algerian halloysite. *Microporous Mesoporous Mater.* 158, 47–54.
- Kakalia, G., Perrakib, T., Tsivilis, S., Badogiannisa, E., 2001. Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. *Appl. Clay Sci.* 20, 73–80.
- Kamble, R., Ghag, M., Gaikawad, S. and Panda, B.K., 2012. Halloysite Nanotubes and Applications: A Review. *Journal of Advanced Scientific Research*, 3, 25-59.
- Karakaya, M.Ç., 2006. Kil Minerallerinin Özellikleri ve Tanımlama Yöntemleri. *Bizim Büro Basımevi*, Ankara. Kubala-Kukuś, A., Szczepanik, B., Stabrawa, I., Banaś, D., Szary, K., Pajek, M., Rogala, P., Wójtowicz, K. and Słomkiewicz, P., 2019. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Analysis of Chemically Modified Halloysite. *Radiation Physics and Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.02.008>.
- Kaze, C.R., Alomayri, T., Hasan, A., Tome, S., Lecomte-Nana, G.L., Nemaleu, J.G.T., Tchakoute, H.K., Kamseu, E., Melo, U.C., Rahier, H., 2020. Reaction Kinetics and Rheological Behaviour of Meta-Halloysite Based Geopolymer Cured at Room Temperature: Effect of Thermal Activation on Physicochemical and Microstructural Properties. *Applied Clay Science*. Volume 196, 105773, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105773>.
- Kohyama, N., Fukushima, K., Fukami, A., 1978. Observation of the hydrated form of tubular halloysite by an electron microscope equipped with an environmental cell. *Clay Clay Miner.* 26, 25–40.

- Kristof, J., Frost, R.L., Horvath, E., Kocsis, L., Inczedy, J., 1998. Thermoanalytical investigations on intercalated kaolinites. *J. Therm. Anal. Calorim.* 53, 467–475.
- Kristof, J., Frost, R.L., Klopogge, J.T., Horvath, E., Mako, E., 2002. Detection of four different OH-groups in ground kaolinite with controlled-rate thermal analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.* 69, 77–83.
- Kubala-Kukuś A., Szczepanik B., Stabrawa I., Banaś D., Szary K., Pajek M., Rogala P., Wójtowicz K., Słomkiewicz P., 2019. X-ray photoelectron spectroscopy analysis of chemically modified halloysite. *Radiation Physics and Chemistry*, Volume 175. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.02.008>.
- Kumar, A. P., Depan, D., Tomer, N. S., Singh, R. P., 2009. Nanoscale Particles for Polymer Degradation and Stabilization—Trends and Future Perspectives, *Progress in Polymer Science*, Volume 34, Issue 6, Pages 479-515, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.01.002>.
- Kuroda, Y., Ito, K., Itabashi, K., Kuroda, K., 2011. One-step exfoliation of kaolinites and their transformation into nanoscrolls. *Langmuir* 27, 2028–2035.
- Laçın, D. ve Yeniyoğlu, M., 2006. Andezitik Piroklastikler ile İlişkili Oluşmuş Halloysit Yataklarına Bir Örnek: Soğucak Halloysit Yatağı (Yenice-Çanakkale). *İstanbul Üniv. Müh. Fak. Yerbilimleri Dergisi*, C. 19, S. 1, SS. 27-41.
- La Iglesia, A., Galan, E., 1975. Halloysite-Kaolinite Transformation at Room Temperature. *Clays Clay Miner.* 23, 109–113. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1975.0230205>
- Lecouvet, B., Bourbigot, S., Sclavons, M., Bailly, C., 2012. Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polypropylene/Halloysite Nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 97, Issue 9, Pages 1745-1754, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.022>.
- Lee, S., Kim, Y.J., Moon, H.S., 1999. Phase transformation sequence from kaolinite to mullite investigated by an energy-filtering transmission electron microscope. *J. Am. Ceram. Soc.* 82, 2841–2848.
- Lee, G., Cutler, I.B., 1979. Sinterable sialon powder by reaction of clay with carbon and nitrogen. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 58, 869–871.
- Lei Y., Tang Z., Zhu L. Guo B., Jia D., 2011. Functional thiol ionic liquids as novel interfacial modifiers in SBR/HNTs composites. *Polymer*, Volume 52, Issue 5, Pages 1337-1344. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.01.024>.
- Li, Y., Zhang, Y., Zhang, Y. et al., 2017. Thermal behavior analysis of halloysite selected from Inner Mongolia Autonomous Region in China. *J Therm Anal Calorim* 129, 1333–1339. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6324-2>.

- Lipsicas, M., Straley, C., Costanzo, P.M., Giese, R.F., 1985. Static and dynamic structure of water in hydrated kaolinites: II, The dynamic structure. *J. Colloid Interface Sci.* 107, 221–230.
- Liu, R., Zhang, B., Mei, D., Zhang, H., & Liu, J. (2010). Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes. *Desalination*, 268, 111–116. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.10.006>
- Luo P, Zhao Y, Zhang B, et al., 2009. Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes. *Water Research*. 44(5):1489–1497. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.10.042>
- Lvov, Y.M., Shchukin, D.G., Mohwald, H., Price, R.R., 2008. Halloysite clay nanotubes for controlled release of protective agents. *ACS Nano* 2, 814–820.
- Mackenzie, K.J.D., Brown, I.W.M., Meinhold, R.H., Bowden, M.E., 1985. Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by Si-29 and Al-27 solid-state nuclear magnetic-resonance: I, Metakaolinite. *J. Am. Ceram. Soc.* 68, 293–297.
- MacEwan, D.M.C., 1947. The nomenclature of the halloysite minerals. *Mineral. Mag.* 28, 36–44.
- Martin-Vivaldi, J.I. and Robertson, R.H.S., 1971. Palygorskite and sepiolite (the hormites). Chapter in *Electron Optical Investigation of Clays*. (Editor Gard, J.A.). Mineralogical Society Monograph No. 31, London, pp. 255–275.
- Mehmel, M., 1935. Über die struktur von halloysit und metahalloysit? *Zeis. Krist.* 90, 35–42 (in Dutch).
- Mei D., Zhang B., Liu R., Zhang Y., Liu J., 2011. Preparation of capric acid/halloysite nanotube composite as form-stable phase change material for thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells* Volume 95, Issue 10, Pages 2772–2777. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.05.024>
- Melo, J.D.D., Costa, T.C.D., de Medeiros, A.M., Paskocimas, C.A., 2010. Effects of thermal and chemical treatments on physical properties of kaolinite. *Ceram. Int.* 36, 33–38.
- Meunier, A., 2005. *Clays*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. ISBN 3-540-21667-7.
- Miller, W.D., Keller, W.D., 1961. Differentiation between Endellite-Halloysite and Kaolinite by Treatment with Potassium Acetate and Ethylene Glycol. *Clays Clay Miner.* 10, 244–253. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1961.0100120>
- Mingfei Z. and Peng L., 2007. Adsorption behavior of methylene blue on halloysite nanotubes. *Microporous and Mesoporous Materials*. 112 (1–3), 419–424. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.10.018>

- Mozas, T., Bruque, S. and Rodriguez, A. 1980. Effect of thermal treatment on lanthanide montmorillonites: Dehydration. *Clay Minerals*, 15, 421-428.
- MTA. (2011). Nisan 2011 tarihinde Maden Teknik Arama Genel Müdürlüğü Web Sitesi: www.mta.org.tr
- Murray, H.H., 2000. Clays. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, pp. 30.
- Murray, H.H., 2007. *Applied Clay Mineralogy. Occurrences, processing and application of kaolins, bentonite, palygorskitesepiolite, and common clays. Developments in Clay Science, Volume 2*, Elsevier Science, Amsterdam, pp. 180. ISBN-13: 978-0-444-51701-2.
- Mutlu, S., 2010. Hallosit/Poli(Etilen Glikol)-Blok-Poli(Propilen Glikol)-Blok-Poli(Etilen Glikol) Nanokompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Nagasawa, K., Miyazaki, S., 1976. Mineralogical properties of halloysite as related to its genesis. In: Bailey, S.W. (Ed.), *Proceedings of the International Clay Conference, 1975*. Applied Publishing Ltd, Wilmette, IL, pp. 257–265.
- Neal, G.S., Smith, M.E., Trigg, M.B., Drennan, J., 1994. Solid-state NMR examination of the formation of b-sialon by carbothermal reduction and nitridation of halloysite clay. *J. Mater. Chem.* 4, 245–251.
- Nicolini KP, Fukamachi CR, Wypych F, Mangrich AS., 2009. Dehydrated halloysite intercalated mechanochemically with urea: thermal behavior and structural aspects. *J Colloid Interface Science*. 338(2):474-9. doi: 10.1016/j.jcis.2009.06.058.
- Noro, H., 1986. Hexagonal platy halloysite in an altered tuff bed, Komaki city, Aichi prefecture, Central Japan. *Clay Miner.* 21, 401–415.
- Noyan, H., Önal, M. and Sarıkaya, Y. 2006. The effect of heating on the surface area, porosity and surface acidity of a bentonite. *Clays and Clay Minerals*, 54(3), 375- 381.
- Noyan, H., Önal, M. and Sarıkaya, Y. 2007. Thermal deformation thermodynamics of a smectite mineral. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 91(1), 299-303.
- Okada, K., Otsuka, N., Ossaka, J., 1986. Characterization of spinel phase formed in the kaolinmullite thermal sequence. *J. Am. Ceram. Soc.* 69, C251–C253.
- Ouyang, J., Zhou, Z., Zhang, Y., Yang, H., 2014. High morphological stability and structural transition of halloysite (Hunan, China) in heat treatment. *Appl. Clay Sci.* 101, 16–22.

- Önal, M., Sarıkaya, Y., Alemdaroğlu, T. and Bozdoğan, İ. 2002. The effect of acid activation on some of the physicochemical properties of bentonite. *Turkish Journal of Chemistry*, 26; 409-416
- Önal, M. and Sarıkaya, Y. 2007. Thermal behavior of a bentonite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 90(1), 167-172.
- Özgüven, F. E., 2011, Bir Bentonitik Kil İçindeki Simektit Mineralinin Nicel Olarak Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Parfitt, G.D. and Sing, K.S.W. 1976. Characterization of powder surface. Academic Press, London.
- Pekdemir, A.D., Sarıkaya, Y. & Önal, M., 2016. Thermal Transformation Kinetics of a Kaolinitic Clay, *J Therm Anal Calorim* 123, 767–772. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4866-8>.
- Percival, H., Duncan, J., Foster, P., 1974. Interpretation of the kaolinite-mullite reaction sequence from infrared absorption spectra. *J. Am. Ceram. Soc.* 57, 57–61.
- Pereira, V.A., Paz, I.S., Gomes, A.L., Leite, L.A., Fachine, P.B.A., Filho, M.M.S., 2021. Effects of Acid Activation on the Halloysite Nanotubes for Curcumin Incorporation and Release. *Applied Clay Science*, Volume 200. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105953>.
- Pinnavaia, T.J. 1983. Intercalated clay catalysts. *Science*, 220, 365-371.
- Ramirez, S. B., Fernandez, E. V. R, Alberro, J. S., Escribano, A. S., Blas, M. M. P. ve Montiel, A. G. (2009). Use of nanotubes of natural halloysite as catalyst support in the atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate. *Microporous and Mesoporous Materials*, 120, 132–140.
- Rawtani, D. and Agrawal, Y.K., 2012. Multifarious applications of halloysite nanotubes: a review. *Reviews on Advanced Materials Science*, 30, 282–295.
- Reichle, W.T. 1985. Catalytic reactions by thermally activated synthetic, anionic clay minerals. *Journal of Catalysis*, 94, 547-557.
- Rocha, J., Klinowski, J., 1990. Si-29 and Al-27 magic-angle-spinning NMR studies of the thermal transformation of kaolinite. *Phys. Chem. Miner.* 17, 179–186.
- Ross, C.S., Kerr, P.F., 1934. Halloysite and allophane: US Geol. Survey Prof. Paper 185-G., pp. 135–148.
- Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K.S.W., Llewellyn P., Maurin G., 2014. Adsorption by Powder and Porous Solids. Elsevier, 2nd Edition, Amsterdam.

- Saklar, S., Ağrılı, H., Zimitoğlu, O., Başara, B., Kaan, U., 2012. Halloysit/Kaolinitlerinin Karakterizasyon Çalışmaları. Maden Tetkik Araştırma Dergisi, 145, 48-61.
- Saklar, S., Yorukoglu, A., 2015. Effects of acid leaching on halloysite. Physicochem. Probl. Miner. Process 51, 83–94.
- Sarikaya, Y., Ulusoy, H. ve Bozdoğan, İ. 1987. Magnezit ve dolomitli bir kilin adsorplama özellikleri üzerine ısı aktivasyonunun etkisi. III. Ulusal Kil Sempozyumu, Bildiriler, 161-167.
- Sarikaya, Y., Önal, M., Baran, B. and Alemdaroğlu, T. 2000. The effect of thermal treatment on some of the physicochemical properties of a bentonite. Clays and Clay Minerals, 48(5), 557-562.
- Sarikaya, Y., Önal, M., Pekdemir, A.D., 2020a. Thermal Degradation Kinetics of Sepiolite. Clay Minerals, 55(1), 96-100. doi:10.1180/clm.2020.8
- Sarikaya, Y., Önal, M. ve Pekdemir, A.D., 2020b. Kinetic and Thermodynamic Approaches on Thermal Degradation of Sepiolite Crystal Using XRD-Analysis, J Therm Anal Calorim 140, 2667–2672. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-09053-3>.
- Senoussi H., Osmani H., Courtois C., Bourahli M., 2016. Mineralogical and chemical characterization of DD3 kaolin from the east of Algeria, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 55(3), 121-126. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2015.12.001>
- Siddique, S., Smith, G.D., Yates, K. et al., 2019. Structural and Thermal Degradation Behaviour of Reclaimed Clay Nano-Reinforced Low-Density Polyethylene Nanocomposites, J Polym Res 26, 154. <https://doi.org/10.1007/s10965-019-1802-9>.
- Singh, B., 1996. Why Does Halloysite Roll—A New Model. Clays Clay Miner 44,191–196.
- Slansky, E., 1983. Halloysite in a weathered profile at Port Macquarie, New South Wales. Trans. R. Soc. South Aust. 107, 177–185.
- Shu, Z., Chen, Y., Zhou, J., Li, T., Yu, D., Wang, Y., 2015. Nanoporous-walled silica and alumina nanotubes derived from halloysite: controllable preparation and their dye adsorption applications. Appl. Clay Sci. 112–113, 17–24.
- Smith, M.E., Neal, G., Trigg, M.B., Drennan, J., 1993. Structural characterization of the thermal transformation of halloysite by solid-state NMR. Appl. Magn. Reson. 4, 157–170.

- Sonuparlak, B., Sarikaya, M., Aksay, I.A., 1987. Spinel phase formation during the 980°C exothermic reaction in the kaolinite-to-mullite reaction series. *J. Am. Ceram. Soc.* 70, 837–842.
- Tabak A., Afsin B., Caglar B., Koksall E., 2007. Characterization and pillaring of a Turkish bentonite (Resadiye). *Journal of Colloid and Interface Science*. Volume 313, Issue 1, 1, Pages 5-11. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.02.086>
- Tae, J.W., Jang, B.S., Kim, J.R., Kim, I., Park, D.W., 2004. Catalytic degradation of polystyrene using acid-treated halloysite clays. *Solid State Ion.* 172, 129–133.
- Tan, Ö., Yılmaz, L. and Zaimoğlu, A.S. 2004. Variation of some engineering properties of clays with heat treatment. *Materials Letters*, 58, 1176-1179.
- Theng, B.K.G., Churchman, G.J., Whitton, J.S., Claridge, G.G.C., 1984. Comparison of intercalation methods for differentiating halloysite from kaolinite. *Clay Clay Miner.* 32, 249–258.
- Tonbul, Y. ve Yurdakoç, M.K. 1997. Killerin dehidrasyonu ve dehidroksilasyon kinetiklerinin termogravimetrik analiz yöntemleriyle incelenmesi. VIII. Ulusal Kil Sempozyumu DPÜ, Kütahya.
- Tonbul, Y. and Yurdakoç, K. 2001. Thermogravimetric investigation of the dehydration kinetics of KSF, K10 and Turkish bentonite. *Turkish Journal of Chemistry*, 25, 333-339.
- Vandiver, P.B., Soffer, O., Klima, B., Svoboda, J., 1989. The origins of ceramic technology at Dolní Veštonice, Czechoslovakia. *Science* 246, 1002–1008.
- Vassallo, A.M., Coleclark, P.A., Pang, L.S.K., Palmisano, A.J., 1992. Infrared emission spectroscopy of coal minerals and their thermal transformations. *Appl. Spectrosc.* 46, 73–78.
- Velde, B. and Meunier, A., 2008. *The Origin of Clay Minerals in Soils and Weathered Rocks*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. ISBN: 978-3-540-75633-0.
- Worrall, W.E., 1986. *Clays and Ceramic Raw Materials*, Elsevier, London.
- Wada, K., Kakuto, Y., 1985. Embryonic halloysites in Ecuadorian soils derived from volcanic ash. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49, 1309–1318.
- Wang, Q., Zhang, J.P., Zheng, Y., Wang, A.Q., 2014. Adsorption and release of ofloxacin from acid- and heat-treated halloysite. *Colloids Surf. B* 113, 51–58.
- West, S.L., White, G.N., Deng, Y., McInnes, K.J., Juo, A.S.R., Dixon, J.B., 2004. Kaolinite, halloysite, and iron oxide influence on physical behavior of formulated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68, 1452–1460.

- White, R., 1988. The upper paleolithic: a human revolution. In: Calhoun, D., Britannica, E. (Eds.), 1989 Yearbook of Science and the Future. Encyclopaedia Britannica, Inc., Chicago, pp. 30–49.
- White, R.D., Bavykin, D.V., Walsh, F.C., 2012. The stability of halloysite nanotubes in acidic and alkaline aqueous suspensions. *Nanotechnology* 23, 065701–065710.
- Wu, X.H., Zhang, C., Goldberg, P., Cohen, D., Pan, Y., Arpin, T., Bar-Yosef, O., 2012. Early pottery at 20,000 years ago in Xianrendong Cave, China. *Science* 336, 1696–1700.
- Xi, Y., Martens, W., He, H. and Frost, R.L. 2005. Thermogravimetric analysis of organoclays intercalated with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 81, 91-97.
- Xie, Y.L., Zhang, Y., Ouyang, J., Yang, H.M., 2014. Mesoporous material Al-MCM-41 from natural halloysite. *Phys. Chem. Miner.* 41, 497–503.
- Yang, C., Liu, P., & Zhao, Y., 2010. Preparation and characterization of coaxial halloysite/polypyrrole tubular nanocomposites for electrochemical energy storage. *Electrochimica Acta*, 55, 6857-6864. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.080>.
- Ye Y., Chen H., Wu J., Chan C. M., 2011. Evaluation on the Thermal and Mechanical Properties of HNT-Toughened Epoxy/Carbon Fibre Composites, *Composites Part B: Engineering*, Volume 42, Issue 8, Pages 2145-2150, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.05.010>.
- Yuan, P., Tan, D., Annabi-Bergaya, F., Yan, W., Fan, M., Liu, D., He, H., 2012. Changes in structure, morphology, porosity, and surface activity of mesoporous halloysite nanotubes under heating. *Clay Clay Miner.* 60, 561–573.
- Yuan, P., Tan, D. and Annabi-Bergaya, F. 2015. Properties and Applications of Halloysite Nanotubes: Recent Research Advances and Future Prospects. *Applied Clay Science*, 112, 75-93.
- Yörükoğlu, A., Delibaş, O., 2012. Mineral potential of Turkey. *Mining Turkey* 2, 18–23.
- Zanetti, M., Bracco, P., Costa, L., 2004. Thermal Degradation Behaviour of PE/Clay Nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 85 (1), 657-665. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.03.005>.
- Zhang, C., Komeya, K., Tatami, J., Meguro, T., Cheng, Y.B., 2000. Synthesis of Mg-a SiAlON powders from talc and halloysite clay minerals. *J. Eur. Ceram. Soc.* 20, 1809–1814.

- Zhang, Y., Fu, L.J., Yang, H.M., 2012. Insights into the physicochemical aspects from natural halloysite to silica nanotubes. *Colloids Surf. A* 414, 115–119.
- Ziegler, K., Hsieh, J.C.C., Chadwick, O.A., Kelly, E.F., Hendricks, D.M., Savin, S.M., 2003. Halloysite as a kinetically controlled end product of arid-zone basalt weathering. *Chem. Geol.* 202, 461–478.

